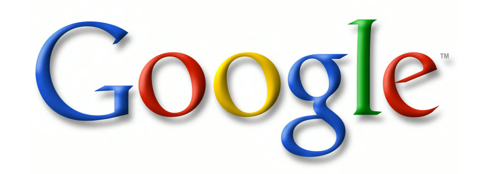
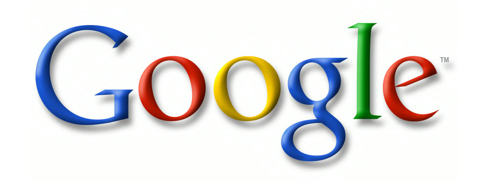


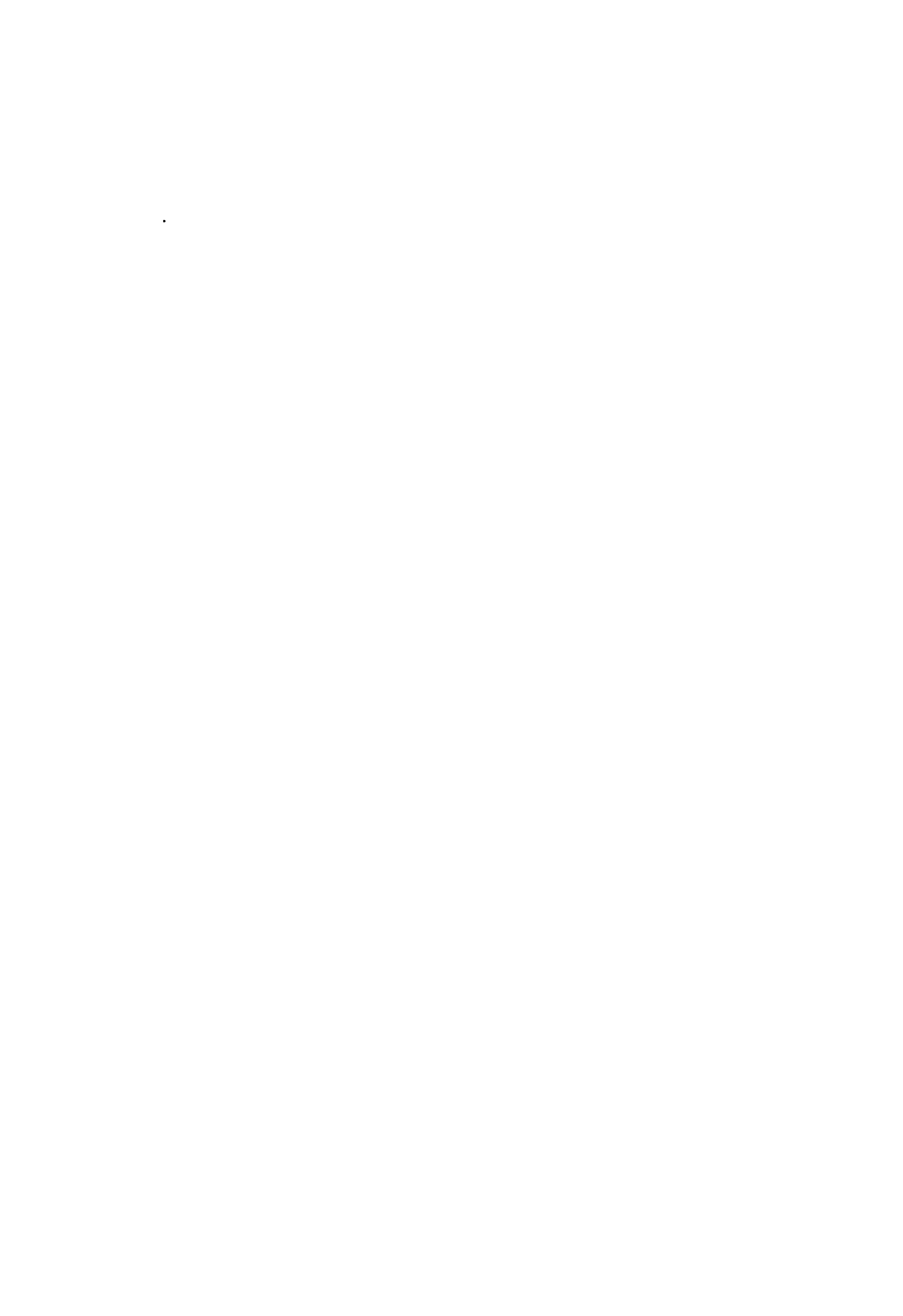



RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906757 1











RAPPORT ANNUEL

SUR LES

PROGRÈS DE LA CHIMIE

PRÉSENTÉ LE 31 MARS 1844

A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE STOCKHOLM,

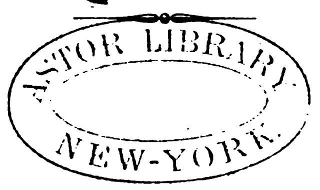
PAR

J. BERZELIUS,

Secrétaire perpétuel.

TRADUIT DU SUÉDOIS, PAR PH. PLANTAMOUR.

5e ANNÉE.



PARIS.

LIBRAIRIE DE FORTIN, MASSON ET Cie,

1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE;

Même maison, chez L. Michelsen, à Leipzig.

1845.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BOURGOGNE ET MARTINET,
rue Jacob, 30.

TABLE.

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES CHIMICO-PHYSIQUES EN GÉNÉRAL.

MÉTALLOIDES ET LEURS COMBINAISONS MUTUELLES.

MÉTAUX.

SELS.

ANALYSES CHIMIQUES.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

MINÉRAUX NOUVEAUX.

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS.

MINÉRAUX OXYDÉS.

CHIMIE VÉGÉTALE.

ACIDES VÉGÉTAUX.





CHIMIE ANIMALE.

FIN DE LA TABLE.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

1844

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES CHIMICO-PHYSIQUES EN GÉNÉRAL. — LUMIÈRE. — Parmi les travaux qui ont été publiés sur la lumière pendant l'année qui vient de s'écouler, il s'en trouve quelques uns qui sont du ressort de la chimie, et en particulier ceux qui ont trait aux rayons dits *chimiques*. Deux recherches de ce genre méritent d'être nommées ici, savoir : celle de M. *Ed. Becquerel* (1), sur les *effets que produisent les rayons solaires sur les corps*, et celle de M. *J.-W. Draper* (2), sur *la décomposition, par les rayons solaires, de l'acide carbonique et des carbonates alcalins.*

La première de ces recherches est une étude physique du spectre, du prisme, dans toute son étendue ; elle montre que toute trace de rayons disparaît à une très petite distance de l'extrémité rouge, et que les rayons calorifiques qui atteignent leur maximum à cet endroit-là disparaissent rapidement. Les rayons chimiques, au contraire, bien qu'ils ne soient pas visibles, s'étendent en dehors de l'extrémité violette, à une distance égale à peu près aux deux tiers de tout le spectre apparent. Les trois maxima des trois espèces de rayons sont situés, comme l'on sait, pour la chaleur, immédiatement en dehors du rouge ; pour la lumière, dans le jaune, mais un peu rapproché de l'orangé, d'où l'intensité diminue rapidement des deux côtés vers le rouge et le premier bleu, dans lequel elle continue faiblement, et pour l'action chimique dans le violet, d'où elle diminue rapidement vers le bleu, tandis qu'elle se prolonge plus loin du côté opposé ;

(1) Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. IX, p. 257.

(2) London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazin and Journal of Science, t. XXIII, p. 161.

de sorte que ces rayons exercent leur influence en dehors du violet, jusqu'à une distance égale aux 2/3 environ de toute la longueur visible du spectre. Il faut cependant faire remarquer que ce qu'on appelle ici rayons chimiques sont cette catégorie de ces derniers qui noircissent les sels argentiques, et que les maxima d'actions chimiques d'une autre nature se trouvent en d'autres points du spectre. Nous savons entre autres que la résine de gaïac passe au vert, puis au bleu, dans une partie du spectre, et que, dans une autre, elle recouvre sa couleur primitive en vertu de modifications chimiques, qui, dans une des places, sont d'une nature opposée à celles qui ont lieu à l'autre. M. *Becquerel* a observé que la résine de gaïac ne bleuit pas dans la lumière violette, mais qu'elle commence à bleuir dans le bord extérieur de cette dernière; que l'intensité augmente rapidement jusqu'à une petite distance du violet, et qu'elle diminue lentement jusqu'à la limite extrême des rayons invisibles. Le recouvrement de la couleur jaune, au contraire, commence déjà dans le violet, bien que faiblement, et augmente lentement vers l'autre extrémité, et atteint son maximum dans le vert presqu'à la limite du jaune; à partir de ce point, l'action faiblit de plus en plus, et est à peine appréciable dans le rouge. Une bande de papier trempée dans une dissolution de bichromate potassique, et desséchée ensuite, donne lieu, quand on l'expose à l'action du spectre, à une réduction de l'acide chromique, et devient verte par la formation d'oxyde chromique; mais, bien que cette réduction soit visible dans le violet, elle ne prend une certaine intensité que dans le bleu clair, où elle atteint son maximum, et cesse à la limite du vert. On voit de là que chaque point du spectre tend à produire une certaine action chimique; de sorte que la force qui oxyde est située à une place différente de celle où il y a une réduction, et que ces points d'action peuvent varier de position sur le spectre, suivant la nature différente des corps qu'on y expose. Quant à la force réductive, qui noircit les sels argentiques ou qui ramène l'or à l'état métallique, M. *Becquerel* a trouvé que, bien qu'elle n'existe pas à partir du bleu clair jusqu'à l'extrémité rouge, cette partie du spectre possède cependant la propriété de continuer l'action réductive, que l'extrémité violette excite sur les sels argentiques ou auriques, si on les transporte immédiatement du violet à l'extrémité rouge. Cette propriété a engagé M. *Becquerel* à désigner par *rayons continuateurs* les rayons compris dans cette dernière moitié du spectre; ce genre d'action atteint son maximum à la même place du jaune où l'intensité de lumière est à son maximum, et diminue à partir de ce point dans les deux directions opposées.

Je dois passer sous silence les expériences fort instructives de M. *Becquerel* sur l'influence de verres et de liquides colorés, et sur l'influence qu'exercent les dissolutions de certains sels, au travers desquelles on fait passer les rayons pour faire varier les positions des maxima d'actions

chimiques, parce que ces expériences rentrent en entier dans le domaine de la physique.

Nous savons que les rayons possèdent entre autres genres d'actions celle de rendre certains corps lumineux, tels que le sulfure calcique et le sulfure barytique, qui restent lumineux dans l'obscurité pendant quelques minutes, après avoir été exposés à l'extrémité violette, et que le reste du spectre détruit instantanément la force lumineuse engendrée. M. *Becquerel* a remarqué que le sulfure calcique devient lumineux immédiatement en dehors de la lumière violette, aussi bien que dans cette dernière; en s'éloignant du spectre, il se trouve une place où l'intensité lumineuse est plus faible, et que plus loin encore, à une distance du spectre apparent où l'action est nulle sur tout autre réactif, il y a encore une place où l'intensité lumineuse augmente de nouveau. Il y a par conséquent deux maxima pour rendre le sulfure calcique lumineux, dont l'un est situé sur la limite de la lumière violette, et l'autre à une assez grande distance en dehors de celle-ci. M. *Becquerel* employa pour ces expériences du papier enduit d'eau de gomme, et saupoudré de sulfure calcique pulvérisé. Après l'avoir fait sécher et l'avoir exposé pendant quelques instants à la lumière, il avait acquis la propriété de luire assez longtemps dans l'obscurité. Si, dans cet état lumineux, on l'exposait un moment sur le spectre, puis qu'on fermât l'ouverture par où arrivait la lumière, le papier lumineux présentait une image obscure du spectre, depuis le bleu foncé jusqu'à un peu en dehors de l'extrémité rouge où toute lumière était éteinte. Le sulfure barytique ne présente qu'*un* seul maximum d'intensité lumineuse, qui a lieu dans le violet, et qui s'étend presque jusqu'à la limite de la partie invisible du spectre, mais pas aussi loin que pour le sulfure calcique.

M. *Becquerel* conclut de ses recherches qu'il n'existe pas plusieurs espèces de rayons, et que les rayons calorifiques, lumineux et chimiques sont des effets d'un seul et même agent, dont l'influence, particulièrement pour les rayons chimiques, est déterminée par la nature du corps qu'on y expose. Ainsi, quand on se sert des mots de rayons calorifiques, lumineux ou chimiques, il ne faut pas sous-entendre qu'on ait affaire à trois agents différents, mais à un seul et même agent dont l'effet est modifié par des circonstances différentes. Il prétend que le pouvoir des rayons de rendre certains corps lumineux, consiste à troubler l'équilibre de leurs éléments, et que cet équilibre se rétablit ensuite avec production de lumière.

M. Draper, au contraire, est d'une opinion opposée. Il considère la force que possède la lumière solaire de produire des modifications chimiques sur les corps pondérables, comme étant un quatrième agent (les trois premiers, selon lui, sont probablement l'électricité, la lumière et la chaleur) indépendant, qu'il appelle *tithonic rays* (rayons tithoniques). Il a observé que la décomposition que les plantes exercent sur l'acide carbo-

nique, avec dégagement d'oxygène, atteint son maximum sur la limite entre le jaune et le vert, et, en se fondant sur ses expériences, il a établi les rapports numériques suivants, pour exprimer le pouvoir des différents rayons réfractés de produire ce phénomène :

	1re Expér.	2e Expér.
Rouge extrême.	0.33	—
Rouge et orange.	20.00	24 75
Jaune et vert.	36.00	43.75
Vert et bleu clair.	0.10	4.10
Bleu clair.	—	1.00
Bleu foncé.	—	—
Violet.	—	—

Comme ces effets chimiques s'exercent dans des régions si rapprochées de l'extrémité rouge du spectre, et qu'ils n'appartiennent, par conséquent, point à une classe de rayons particulière comprise dans l'extrémité violette, M. *Draper* a cru devoir rejeter la dénomination de rayons chimiques, la remplacer par la nouvelle citée plus haut, et admettre que ce phénomène est dû à ce quatrième agent fondamental qu'il a proposé d'admettre.

Il est à peine contestable que nous ne pourrons jamais arriver, à cet égard, à la vérité; et si, à défaut d'une connaissance exacte, il s'agit de suppléer à cette dernière par des suppositions, il me semble que l'opinion de M. *Becquerel* est bien préférable à celle de M. *Draper*.

M. *Draper* a examiné les phénomènes chimiques qui accompagnent le dégagement d'oxygène produit par les plantes aux dépens de l'acide carbonique. Mais cette recherche rentre dans le domaine de la chimie végétale, et j'aurai l'occasion d'en reparler plus loin.

TITHONOMÈTRE. — M. *Draper* (1) a imaginé un instrument pour mesurer l'intensité de la force chimique d'une lumière, et l'a appelé *tithonomètre*. Il repose sur la propriété de la lumière de réunir le chlore et l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique. On sait que le mélange de ces deux gaz peut être conservé dans l'obscurité sans que les gaz se combinent ; que la lumière diffuse opère leur combinaison assez rapidement, et que les rayons directs du soleil l'effectuent instantanément avec explosion. Un mélange de volumes égaux des deux gaz est sensible à la plus faible lumière ; si les proportions relatives ne sont pas exactes, la sensibilité du mélange est considérablement atténuée. Quand on expose un mélange en proportions convenables à l'action d'une lumière faible, de façon que l'acide chlorhydrique qui se forme soit aussitôt absorbé, on trouve que

(1) Phil. Mag., XXIII, 401.

la diminution du volume est égale pour des temps égaux, tant qu'il reste du gaz, et sans que la diminution de volume des gaz non encore combinés exerce la moindre influence. Si ce fait est exact, il en résulte que la diminution de volume qu'on observe avec un instrument de même verre, même forme et même grandeur, dans un temps donné, sous l'influence de sources différentes de lumière, doit fournir le moyen de déterminer la force relative de ces dernières. En comparant les effets produits par les différents rayons du spectre, il trouva que le rouge et l'orangé n'exercent que peu ou point d'action, ou tout au plus un effet exprimable par 0,33 à 0,75. L'effet produit par le jaune, où la lumière est à son maximum, est représenté, d'après cela, par 2,75; peu à peu l'action devient plus forte pour le vert et le bleu clair, dont l'effet de ce dernier monte à 144; de là elle atteint son maximum dans le bleu foncé, dont l'effet est représenté par 240,0, d'où elle diminue rapidement à travers le violet; et 12,0 représente l'effet de la partie du spectre, immédiatement en dehors de l'extrémité violette. La force de combinaison du chlore et de l'hydrogène a donc le même maximum que la réduction des sels argentiques, d'après M. *Becquerel.*

L'instrument qui sert pour ces mesures est un siphon de verre de 0,4 pouc. angl. de diamètre, compté à partir du bord extérieur. La branche la plus courte est fermée, et sert de réservoir au gaz jusqu'à la moitié de sa longueur. L'autre branche est étirée en tube plus mince, à l'endroit qui correspond à la hauteur moyenne du liquide qui retient le gaz dans l'autre branche, et est munie d'une graduation. Le liquide qui doit contenir le gaz est de l'acide chlorhydrique saturé de gaz chlore. On en remplit la petite branche en en laissant un peu dans la grande, de façon que, lorsqu'on retourne le siphon, l'extrémité fermée en l'air, le liquide ferme le tube au coude, pour que l'air ne pénètre pas de la grande branche dans la petite. On a eu soin préalablement de fixer, dans la petite branche, deux fils de platine à une petite distance l'un de l'autre. Maintenant, en faisant passer au moyen de ces fils un courant électrique énergique à travers le liquide, le chlore et l'hydrogène se dégagent en volumes égaux, puisque le liquide qui est saturé de chlore n'en peut plus absorber. Il se dissout toujours une petite quantité de platine des fils, mais si faible que M. *Draper* affirme que les fils fixés dans le verre peuvent servir pendant plusieurs mois. M. *Draper* sature son acide avec du chlore de la même manière, ce qui présente l'avantage d'avoir un liquide qui est également saturé d'hydrogène; et lorsque le conducteur positif dégage du chlore, le liquide est prêt à être employé. Dès qu'on a obtenu la quantité de gaz voulue, on arrête le courant électrique; le liquide a été chassé dans le tube étiré, et l'on peut en lire le niveau sur la graduation de ce dernier. Tous ces préparatifs doivent se faire dans une clarté aussi faible que possible, et l'on doit ensuite

recouvrir l'instrument d'une enveloppe impénétrable à la lumière. Cet appareil est, à ce qu'il paraît, d'une telle sensibilité, que la lumière d'une étincelle électrique que l'on produit dans la proximité, et qui, comme on le sait, n'est que d'une durée inappréciable, donne lieu à une variation appréciable sur l'échelle.

Cet instrument est tout-à-fait digne d'attention, bien qu'il laisse encore quelques perfectionnements à désirer à l'égard du changement de pression exercé sur le gaz par la pression du liquide et de l'air, par la température extérieure et par celle que la lumière peut engendrer, tant par elle-même que par la combinaison des deux gaz.

Production de lumière par une décharge hydro-électrique. — La construction perfectionnée de la pile hydro-électrique inventée par M. *Bunsen* (1), dans laquelle du charbon, plongeant dans de l'acide nitrique, constitue l'électro-moteur négatif, a fourni le moyen de produire une très forte lumière à peu de frais. La lumière se produit par la décharge de la pile entre deux pointes de charbon, qui, selon M. *Bunsen*, donnent une lumière deux fois plus forte et sans s'altérer du tout, quand elles ont été trempées préalablement dans une dissolution concentrée de sulfate sodique. Si on les enferme dans une boule de verre peu fusible, on peut empêcher la combustion du charbon, qui est accélérée par le renouvellement de l'air.

La lumière engendrée de cette manière par une pile de 48 couples équivaut à celle de 572 bougies de stéarine.

Pour apprécier la perte de zinc et la quantité d'acide nécessaire, il a cherché à déterminer l'équivalent hydro-électrique du zinc (c'est-à-dire la quantité de zinc nécessaire pour produire pendant un temps donné un courant électrique d'une intensité donnée). Dans ce but il a recherché la quantité de zinc qui se dissolvait dans un seul couple pendant 15 à 16 secondes, et a déterminé en même temps l'intensité du courant. En comparant les quantités dissoutes pour des intensités de courant différentes, il a trouvé que ces quantités étaient toujours proportionnelles à l'intensité du courant, d'où il a été conduit par le calcul à admettre, comme moyenne de plusieurs expériences, le chiffre 0,0332 pour l'équivalent hydro-électrique du zinc. Pour déterminer le nombre de l'équivalent hydro-électrique de l'eau, il fit passer le courant de quatre paires à travers un appareil qui ne permettait pas aux gaz de se réunir de nouveau, et apprécia la quantité d'eau décomposée par un courant d'une intensité déterminée, en pesant le petit appareil avant et après l'expérience. Afin d'acquérir une plus grande exactitude, les deux gaz passaient par des tubes dessiccateurs qu'on pesait avec l'appareil. La moyenne de quatre expé-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 28.

riences, dont les résultats étaient très rapprochés, a conduit à 0,00927 (1). Ces nombres relatifs sont favorables à la loi de M. *Faraday* sur l'action électrolytique constante, et montrent que la quantité d'eau décomposée est proportionnelle au courant qui l'opère, et que la conductibilité des pôles et du liquide décomposé n'exerce pas une influence sensible. On peut dès lors utiliser l'équivalent du zinc pour résoudre les problèmes relatifs à la dépense occasionnée par la pile. La perte du zinc est représentée par le produit de la multiplication de ce nombre, avec celui qui exprime la force moyenne du courant, sa durée en secondes et le nombre de couples dont se compose la pile.

Quant à la consommation d'acide nitrique, on sait qu'un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent de zinc ne correspondent qu'à un demi-équivalent d'acide nitrique.

En faisant usage de ce mode d'appréciation, l'on trouve que pour produire pendant une heure une lumière hydro-électrique égale à la lumière de 572 bougies de stéarine (2) il ne faut que 300 grammes de zinc, 466 gr. d'acide sulfurique et 608 gr. d'acide nitrique de 1,306 pes. spécifique. Le prix de ces différents ingrédients montre qu'il est impossible de produire d'une autre manière la même clarté avec aussi peu de frais. Ce mode d'éclairage présente l'inconvénient de ne pas pouvoir être toujours applicable, parce que toute la source de lumière émane d'un seul point, tandis que l'éclairage avec des lampes et des bougies s'effectue au moyen

(1) Le tableau suivant comprend les résultats numériques de ces expériences.

INTENSITÉ du courant.	TEMPS en secondes.	POIDS DE L'EAU DÉCOMPOSÉE en fractions de grammes.	NOMBRE ÉQUIVALENT de l'eau.	NOMBRE ÉQUIVALENT du zinc.
98,876	600	0,5392	0,0092765	0,033256
68,694	900	0,5695	0,0092115	0,033023
27,062	1800	0,4693	0,0093236	0,033424
7,0204	7200	0,4686	0,0092706	0,033234
		Moyenne.	0,0092705	0,033234

(2) Plus tard, ce savant distingué m'a communiqué dans une note particulière, qu'au moyen d'un instrument perfectionné pour mesurer la lumière, il avait trouvé que 44 couples de sa pile, avec une intensité de courant de 67.6, produisent, entre deux pointes de charbon, une clarté égale à celle de 1171.3 flammes de bougies de stéarine, et consomment une livre de zinc par heure. Quoique le foyer lumineux soit de 2 et au plus de 4 millimètres carrés, il parait, en vertu de l'irridiation, à 50 pas, grand comme la main, et à 1000 pas il est suffisant pour permettre de lire de l'écriture. A une petite distance du foyer, on peut prendre des daguerréotypes.

d'un grand nombre de centres moins lumineux et répartis dans tout l'espace à éclairer. Toutefois, quand la lumière doit être vue à une grande distance, il est très avantageux. L'on a commencé entre autres à l'employer dans les mines de houille; et comme la source lumineuse est renfermée dans une boule de verre, elle éclaire parfaitement sans qu'il y ait le moindre danger de mettre le feu aux gaz inflammables.

CHALEUR. — PRODUCTION DE CHALEUR PAR COMBINAISON CHIMIQUE. EXPÉRIENCES DE M. *Graham*. — M. *Graham* (1) a examiné les quantités de chaleur relatives qui sont développées par la combinaison de sulfates avec des quantités inégales d'eau de cristallisation et sur la chaleur absorbée par la dissolution de certains sels. Ce travail est d'une haute importance. M. *Graham* a remarqué que, quand on combine l'acide, à l'état de $\dot{H}\dddot{S}$, avec une base, la quantité de chaleur dégagée est égale à la différence entre la chaleur que dégage 1 atome d'acide anhydre en se combinant avec 1 atome d'eau, et celle qu'il dégage en se combinant avec 1 atome de la base en question, qui doit remplacer l'eau. Quand on opère par voie humide, l'on trouve que le changement de température de la masse ne correspond pas à cette quantité de chaleur, mais à une autre quantité de chaleur, composée du développement de chaleur que nous venons de nommer en dernier lieu, et de la chaleur engendrée par le sel, quand celui-ci se combine avec un certain nombre d'atomes d'eau de cristallisation, moins la chaleur absorbée par la dissolution du sel dans la liqueur.

Ainsi, pour arriver au résultat de la saturation de l'acide par la base, il faut connaître ces deux quantités de chaleur, retrancher l'une et ajouter l'autre. Malgré cette correction, le résultat n'est cependant pas tout-à-fait exact, parce qu'au point de départ l'acide sulfurique est liquide, c'est-à-dire à l'état de dissolution, et l'expérience ne fournit pas la totalité de la quantité de chaleur que le sel solide absorbe pendant qu'il se dissout, mais seulement celle qui est relative à la base fixe.

Jusqu'à présent on a admis que des bases différentes, mais de même nature, engendrent la même quantité de chaleur en se combinant avec le même acide; M. *Graham*, au contraire, en se fondant sur des expériences qu'il ne considère que comme des expériences d'essai, a trouvé qu'un atome d'oxyde cuivrique, d'oxyde zincique et de magnésie, qui se combinent avec 1 atome d'acide sulfurique, $\dot{H}\dddot{S}$, dans la même quantité d'eau, élève la température du mélange dans les rapports de 4°,20, 5°,18 et 11°,70, et que si l'on applique à ce résultat la correction mentionnée plus haut, ces chiffres se réduisent à 1°,37, 2°,21 et 8°,41. Or, ces nombres, loin d'être égaux, sont très approximativement dans le rapport mul-

(1) Phil. Mag., XXII, 329. — Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 151.

tiple de 2, 3 et 12. Pour connaître la chaleur produite par la combinaison d'un acide avec une base, il faut préalablement déterminer avec exactitude le développement de chaleur auquel donne lieu la combinaison avec l'eau de cristallisation et d'absorption de chaleur produite par la dissolution. Ce sont ces deux sujets qui font l'objet de ce mémoire.

Ces expériences consistaient à faire le mélange avec l'eau et à déterminer exactement la température que prenait le mélange. Le vase était un grand creuset de platine, la quantité d'eau 1000 grains, et l'on remuait avec une spatule de palladium creuse. La température avant le mélange était généralement à autant de degrés au-dessous de l'air ambiant que l'on avait estimé, par des essais préliminaires, qu'elle s'élèverait au-dessus par le mélange. Le creuset, entouré de coton, était placé dans un vase plus grand, et l'on comparait les différents corps d'après les poids atomiques.

Les premiers essais avaient trait aux combinaisons d'acide sulfurique et d'eau, en partant de $\dot{\mathrm{H}}\,\dddot{\mathrm{S}}$, et l'on appréciait le résultat en déterminant la diminution de chaleur produite, en se servant successivement d'un acide combiné avec 1, 2, 3, etc. at. d'eau et refroidi préalablement à la température voulue. Il a trouvé que la température du mélange s'élève dans la proportion suivante, pour les différents nombres d'atomes d'eau :

$\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}$	1°.47 (1)
$+ 3\dot{\mathrm{H}}$	1°.09
$+ 5\dot{\mathrm{H}}$	0°.43
$+ 7\dot{\mathrm{H}}$	0°.19
Excès d'eau indéterminé. .	0°.68

On voit qu'on a toujours ajouté deux atomes d'eau à la fois, ce qui vient de ce qu'il a observé que le second et le troisième atome d'eau développaient la même quantité de chaleur; fait qui prouve qu'une combinaison de la forme $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}} + 2\dot{\mathrm{H}}$ n'existe pas, mais qu'elle est formée du mélange de $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}$ avec $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}} + 3\dot{\mathrm{H}}$. Les résultats qu'il a obtenus avec le quatrième et le cinquième atome d'eau ne s'accordaient pas aussi bien que ceux qu'ont donnés le second et le troisième (:: 24 : 19). M. *Graham* croit cependant que la même loi existe aussi dans ce cas, en se fondant en particulier sur la propriété de plusieurs sels, qui se combinent en plusieurs proportions avec l'eau et qui présentent souvent une différence de deux ou de plusieurs atomes d'eau, d'une combinaison à l'autre, sans qu'il existe des combinaisons intermédiaires. Il a trouvé également que $\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}$ donne encore lieu à un dégagement de chaleur, après s'être combiné

(1) Les degrés sont selon Réaumur.

avec quarante-neuf atomes d'eau, ce qui équivaut à neuf fois son poids; mais il n'a pas déterminé le nombre d'atomes d'eau qu'il exigerait pour ne plus développer de chaleur.

Bien que les expériences de M. *Graham* et de M. *Hess* (1) présentent une concordance générale, elles offrent cependant quelques différences que M. *Graham* exprime de la manière suivante :

	H.	G.
Chaleur dégagée par le premier atome d'eau.	2	2
second.	1	0.72
troisième. . . .	1	1.35
un excès d'eau. .	1	1.18

En dissolvant, dans les conditions susmentionnées, un poids atomique des sulfates anhydres suivants, il obtint les élévations de températures que nous reproduirons avec celle de $\dot{\text{H}}\overset{\cdots}{\text{S}}$, comme terme de comparaison.

Sulfate manganeux.	3°.22
— cuivrique.	3°.73
— hydrique.	3°.86
— zincique.	4°.17
— magnésique.	4°.33

Il ne faut pas oublier ici qu'à la chaleur dégagée par les sels, il faut encore ajouter celle qui est absorbée par la dissolution des sels naissants, circonstance qui disparaît pour $\dot{\text{H}}\overset{\cdots}{\text{S}}$ qui est déjà à l'état liquide.

Sulfate magnésique. L'on a dissous 77,35 grains de ce sel cristallisé ($\frac{1}{10}$ en grains du poids atomique) dans 960,6 gr. d'eau (de sorte que les 39,4 gr. d'eau de cristallisation faisaient le complément de 1000), et l'on a obtenu, dans trois expériences, des diminutions de température de 0°,96, 0°,90 et 0°,89, en moyenne de 0°,92.

37,98 grains de sel anhydre (l'équivalent de 77,35 gr. de sel cristallisé) ont été dissous dans 1000 grains d'eau, et ont produit, dans deux expériences, une augmentation de température de 4°,30 et 4°,36, en moyenne de 4°,33. Si à ce nombre on ajoute la quantité de chaleur absorbée par le sel nouvellement formé, qui est 0°,92, on obtient 5°,25, nombre qui exprime l'élévation de la température du mélange, en vertu de la combinaison avec l'eau de cristallisation.

Quand on dissout de la même manière $\dot{\text{Mg}}\overset{\cdots}{\text{S}}+\dot{\text{H}}$, on obtient en moyenne pour la température du mélange 3°,03, corrigée 3°,95; ce qui prouve que la combinaison du sel avec le premier atome d'eau élèverait la température

(1) Rapport annuel, 1841, p. 17.

corrigée du mélange de 1°,30, qui est exactement le $\frac{1}{4}$ de la quantité développée par tous les 7 atomes, car $\frac{5°,25}{4} = 1°,31$.

Le *sulfate zincique*, en se dissolvant, fait baisser la température du mélange de 1°,0 ; la combinaison qui renferme de l'eau de cristallisation l'élève de 4°,17, de sorte que le résultat corrigé devient 5°,17. Quand le sel se combine avec un atome d'eau, il produit 1°,71 (résultat corrigé), ce qui équivaut à $\frac{1}{3}$ de 5°,17, car $\frac{5°,17}{3} = 1,72$.

Sulfate cuivrique. *a.* L'abaissement de température par la dissolution de $\dot{C}u\dddot{S} + 5\dot{H}$ est 0°,67. *b.* L'échauffement par la dissolution du sel anhydre est 3°,73. *c.* La production de chaleur corrigée est 4°,40. *d.* Le développement de chaleur avec un atome d'eau est 1°,59, *e.* Le rapport de ce dernier à celui produit par les cinq atomes d'eau est $= \frac{1}{3}$.

Sulfate ferreux. *a* (voy. le précédent) = 1°,04, *b* = 2°,06, *c* = 0°,02

Sulfate manganeux. *a* = 0°,12, *b* = 3°,22, *c* = 3°,34, *d* = 1°,43, *e* = $\frac{2}{5}$.

M. *Graham* a remarqué que deux sels qui se réunissent dans la même dissolution pour former un sel double ne dégagent pas de chaleur, et il a fait quelques essais, d'une manière analogue, sur la chaleur produite par quelques unes de ces combinaisons qui contiennent de l'eau de cristallisation. Le sulfate magnésico-potassique anhydre, en se dissolvant dans l'eau, en élève la température de 3°,90 ; le sulfate zincico-potassique de 4°,30, et le sulfate cuivrico-potassique de 5°,01.

Le tableau qui suit comprend l'absorption de chaleur relative produite par la dissolution d'un poids atomique de 24 sels :

Sulfate	magnésique.	avec	7 at. d'eau.	0°.92
—	zincique.	—	id.	1°.00
—	ferreux.	—	id.	1°.06
—	cuivrique.	—	5 at. d'eau.	0°.67
—	manganeux.	—	id.	0°.12
—	magnésico-potassique.	—	6 at. d'eau.	2°.30
—	$\dot{M}g\ \dot{N}H^4$	—	id.	2°.24
—	$\dot{M}n\ \dot{N}H^4$	—	id.	2° 24
—	$\dot{F}e\ \dot{N}H^4$	—	id.	2°.27
—	ferroso-potassique.	—	id.	2°.47
—	zincico-potassique.	—	id.	2°.60
—	$\dot{C}u\ \dot{N}H^4$	—	id.	2°.63
—	$\dot{Z}n\ \dot{N}H^4$	—	id.	2°.73
—	cuivrico-potassique.	—	id	3°.04
—	sodique.	—	10 at. d'eau.	4°.50
—	potassique.	—	anhydre.	1°.51

— ammonique. . . .	—	id.	0°.51
Chromate potassique.	—	id.	0°.18
Bichromate potassique. . . .	—	id.	3°.96
Nitrate potassique.	—	id.	3°.96
Biphosphate potassique . . .	avec	2 at. d'eau.	2°.24
Bi-arséniate potassique. . . .	—	id.	2°.26
Bisulfate potassique $\dot{K}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}\dddot{S}$.			1°.95

EXPÉRIENCES DE M. CHODNEW. — M. *Chodnew* (1) a fait également des expériences de ce genre sur l'absorption de chaleur produite par la dissolution de quelques autres sels. Il est parti des mêmes principes, mais il a procédé d'une manière différente. Les résultats numériques qui suivent expriment l'absorption de chaleur relative produite par la dissolution d'un poids atomique de chaque sel :

$Na\bar{Cl}$.	125.1	$\dot{Na}\dddot{S}+10\dot{\bar{H}}$ . .	1123.0
$\bar{N}\bar{H}^4\bar{Cl}$. . . .	505.0	$\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{\bar{H}}$ . .	199.3
$K\bar{Cl}$.	525.0	$\dot{Mg}\dddot{S}+7\dot{\bar{H}}$ . .	241.2
$\dot{K}\dddot{S}$.	382,0	$Ba\bar{Cl}+2\dot{\bar{H}}$ . .	281.4
$\dot{Na}\ddot{C}+10\dot{\bar{H}}$. . .	999.4	$\dot{Na}^2\overset{.....}{\bar{P}}+25\dot{\bar{H}}$. .	2436,0

Les trois premiers sels de la seconde colonne se trouvent aussi dans le tableau de M. *Graham ;* mais lorsqu'on compare les nombres de M. *Chodnew* avec ceux de M. *Graham*, on trouve qu'ils ne sont pas proportionnels, bien qu'ils soient généralement dans le même sens. Le rapport entre le sel magnésique et le sel zincique est à peu près le même, d'après M. *Graham*, tandis que, d'après M. *Chodnew*, le nombre du premier est de 1,5 plus fort que celui du dernier.

EXPÉRIENCES DE M. ANDREWS. — M. *Andrews* (2) a examiné la quantité de chaleur que dégagent le zinc et le fer en se combinant avec le chlore, le brome et l'iode. On peut comprendre les résultats de ces expériences dans les tableaux suivants :

1° La chaleur dégagée par 1 poids atomique de zinc, qui se combine avec :

1 équivalent de chlore, échauffe un poids égal d'eau à		2766°
—	brome.	2284°
—	iode.	1474°

(Il est assez curieux que ces nombres soient entre eux, à peu près, comme 2, 3 et 4.)

(1) Journal für practische Chemie, XXVIII, 116.
(2) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, LIX, 428.

2° La chaleur dégagée par 2 at. de fer, qui se combinent avec :

3 équivalents de chlore, échauffe un poids égal d'eau à		3246°
—	brome.	2302°
—	iode	834°

(Ici le rapport est à peu près comme 1, 3 et 4.)

3° Quand le chlorure, le bromure ou l'iodure ferrique se combinent avec une nouvelle proportion de fer pour former le sel ferreux, il se dégage dans les trois cas la même quantité de chaleur pour la même quantité de fer.

Bien que les résultats des expériences s'accordent très bien avec ce que nous venons de dire, ce rapport n'en est pas moins difficile à saisir ; car, lorsque $\mathrm{Fe\,Cl^3}$, $\mathrm{Fe\,Br^3}$, $\mathrm{Fe\,I^3}$ se combinent avec 1 at. Fe pour former 3 Fe Cl, etc., etc., c'est comme si un atome de fer se combinait avec un équivalent de chlore, de brome ou d'iode. Or, si le dégagement de chaleur est le même dans les trois cas, il doit en résulter que 1 at. de fer produit la même quantité de chaleur en se combinant avec 1 équivalent de chacun de ces corps halogènes, et que la différence que présente l'expérience précédente tient uniquement à la combinaison de 2 atomes de chlorure, de bromure ou d'iodure, avec 1 équivalent du corps halogène, ce qui d'un autre côté ne s'accorderait pas avec les expériences sur le zinc.

CHALEUR LATENTE. — MM. *De La Provostaye* et *Desains* (1), et M. *Régnault* (2), ont fait des recherches nombreuses sur la chaleur latente. On sait qu'on admettait, en se fondant sur des expériences antérieures, que la chaleur qui disparaît ou qui devient latente, pendant qu'un poids donné de glace à 0° fond et se réduit en eau à 0°, est exactement suffisante pour porter la même quantité d'eau de 0° à + 75°. Les deux premiers chimistes ont été conduits par 17 expériences à admettre que cette quantité de chaleur est un peu plus forte. L'expérience qui a fourni le plus petit nombre a conduit à 78°,75, et celle qui a donné le plus fort à 79°,46. La moyenne de toutes ces expériences est de 79°,01 ; la moyenne de celles de M. *Régnault* est 79°,06, d'où il suit que l'eau à 0°, en se congelant en glace à 0°, abandonne une quantité de chaleur qui aurait été capable d'élever sa température de 0° à 79°.

M. *Person* (3) a examiné la chaleur latente de quelques gaz coërcibles ; mais la manière dont il procède laisse tellement à désirer, que l'on peut à peine envisager ses résultats comme des approximations. Il suspend une petite capsule de platine ou d'argent au-dessus de la partie supérieure du

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 5.
(2) Ibid., VIII, 19.
(3) L'Institut, n° 507, p. 310.

verre d'une lampe à huile allumée, y verse quelques gouttes du corps qui doit se gazéifier, détermine le temps employé pour la gazéification complète, et calcule au moyen de ces données la chaleur latente du gaz.

Suite des expériences de M. Régnault sur la chaleur spécifique des corps. — M. *Régnault* (1) a publié la suite de ses recherches sur la chaleur spécifique de plusieurs corps, et a soumis à un nouvel examen la méthode de MM. *Dulong* et *Petit*, qui consiste à déterminer la durée du refroidissement dans le vide. Il a trouvé que cette méthode ne conduit pas à un résultat aussi sûr que celle qui consiste à mélanger le corps en question avec de l'eau ou d'autres liquides, et que l'on ne doit en faire usage que lorsque celle-ci n'est pas applicable. Il a cherché à se rendre compte, par la comparaison des chaleurs spécifiques, des combinaisons du chlore avec l'étain, le titane et le silicium, et des acides stannique, titanique et silicique, si l'acide silicique ne renferme point seulement 2 at. d'oxygène; mais les résultats n'ont pas été suffisamment favorables à cette opinion, pour qu'on puisse en tirer une conclusion.

Ses recherches comprennent principalement la détermination de la chaleur spécifique de quelques liquides, tels que l'alcool, le sulfide carbonique, quelques huiles volatiles, etc., etc., et entre autres aussi, leur chaleur spécifique à des températures inférieures à + 15°; dans ces derniers cas, elle est toujours plus faible. Le tableau qui suit, réunit les principaux résultats de ses expériences, pour des températures comprises entre + 20° et 15°.

NOM DU CORPS.	PES. SPÉC.	CHAL. SPÉC.	NOM DU CORPS.	PES. SPÉC.	CHAL. SPÉC.
Térébène.	0.8564	0,4267	Chloride phosphorique.	1,5911	0,1991
Essence de citron. .	0,8518	0,4501	Sulfide carbonique. .	1,2676	0,2206
Pétrolène.	0,88 8	0,4342	Ether.	0,7185	0,5157
Benzine.	0,8838	0,3932	Sulfure éthylique. . .	0,8356	0,4772
Nitrobenzine. . . ,	1,2054	0,3499	Iodure éthylique. . .	1,9348	0.1584
Surchloride silicique.	1,4884	0,1904	Alcool.	0,8072	0,5148
Chloride titanique. .	1,7322	0,1828	Oxalate éthylique. . .	1,0898	0,4554
Chloride stannique.	2,2368	0,1416	Esprit de bois. . . .	0,8130	0,6009

Phénomène de Leidenfrost. — M. *Boutigny* (2) a fait de nombreuses expériences sur le phénomène dit de *Leidenfrost*. On sait que ce phénomène consiste dans la propriété d'une goutte d'eau projetée sur un corps en incandescence, ou à une température voisine de cette dernière, d'être

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 322.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 356.

repoussée du corps chaud, de conserver la forme de goutte, qui s'aplatit en vertu de son poids, d'autant plus qu'elle est plus grande, d'acquérir une forme sphéroïdale, dont le petit diamètre est au-dessus du point de contact, et de présenter un mouvement de rotation. M. *Boutigny* a cherché à résoudre quelques questions sur ce phénomène ; quant à la température la plus basse à laquelle le phénomène puisse être produit, il a trouvé qu'elle varie avec la volatilité des différents liquides : pour l'eau, il a trouvé + 171° ; pour l'alcool anhydre, 134° ; et pour l'éther, 61°. Toutefois, quand ce liquide a acquis la forme d'un sphéroïde en rotation, cet état peut persister à une température inférieure à celle qu'il exige pour y entrer. Il a observé ainsi qu'une goutte d'eau sphéroïdale ne s'étend sur le vase qu'à 142° et disparaît aussitôt. La cause en est que la température du vase doit être suffisamment élevée, au-dessus de celle qui est nécessaire pour engendrer le phénomène, pour que la goutte d'eau ne l'abaisse pas subitement au-dessous de cette dernière. Il n'a pas examiné cette température en projetant de l'eau bouillante (voy. *Rapport annuel*, 1842, pag. 17). La vaporisation de la goutte est d'autant plus rapide, que la température se rapproche plus de ce minimum, et elle exige 50 fois plus de temps à la chaleur rouge qu'à 100°. Il a trouvé, en outre, que le corps qui se vaporise n'est pas tout-à-fait à son point d'ébullition ; ainsi, pour l'eau, il a trouvé + 96°, tandis que la vapeur est à très peu de chose près à la température du vase ambiant. Ceci le conduisit à projeter une assez forte goutte d'acide sulfureux liquide sur une capsule de platine chauffée au rouge ; elle suivit la loi ordinaire, devint sphéroïdale, tournoya autour d'elle-même, se vaporisa beaucoup plus lentement qu'à la température ordinaire, mais elle devint de plus en plus opaque, et en jetant le résidu hors de la capsule avant la disparition de la goutte, il se trouva être de la glace ; la même chose se représenta en chauffant la capsule dans un fourneau à moufle. L'explication de ce phénomène est que l'acide sulfureux bout à — 10° ; que l'air qui entoure la goutte contient beaucoup d'eau formée par la combustion ; que cette eau est condensée et refroidie au-dessous de 0° par la goutte, et qu'elle se trouve convertie en glace si l'on saisit le moment convenable.

Il prétend que la cause de ce que la goutte elle-même est à une température inférieure au point d'ébullition vient de ce que la chaleur rayonnante n'y pénètre pas, mais qu'elle est entièrement réfléchie à la surface. Or ceci est une erreur, car la chaleur à l'état rayonnant n'élève la température d'aucun corps. Ce qu'il s'agissait de prouver, c'est pourquoi le milieu qui enveloppe la goutte, et qui est à une température si élevée, ne l'échauffe pas par la communication immédiate, c'est-à-dire par la tendance de se mettre en équilibre de température. Il a observé que tous les corps liquides, même ceux dont l'ébullition est accompagnée de dé-

composition et non d'une simple volatilisation sans altération, tels que les huiles grasses, acquièrent aussi l'état sphéroïdal sur des corps suffisamment chauffés, et a mentionné des expériences de ce genre avec l'iode, le chlorure mercurique, le sel ammoniac, l'acide nitrique et le nitrate ammonique. La goutte, selon lui, n'est pas en contact matériel avec le corps chauffé. Cette assertion peut être faite en toute sûreté, puisque nous savons que les plus petites parties d'un corps solide ne sont pas en contact immédiat, car sans cela le changement de volume par la température serait inexplicable. M. *Boutigny* cite en faveur de son assertion, que l'on peut voir la distance entre la goutte et le corps chauffé, en l'examinant contre la flamme d'une bougie; mais une preuve plus concluante consiste à faire prendre l'état sphéroïdal à une goutte d'acide nitrique sur une capsule de cuivre chauffée au rouge et recouverte d'une couche d'oxyde cuivrique noir, opération dans laquelle l'acide nitrique ne dissout pas trace de cuivre. Mais si quelques paillettes d'oxyde cuivrique reposent sur la surface, l'acide s'en empare immédiatement et les dissout. Cette expérience prouve, ce que du reste l'état sphéroïdal suppose *à priori*, que le point du sphéroïde le plus rapproché du support ne s'en approche pas autant qu'à une basse température, et qu'il est maintenu à une distance plus considérable que le rayon d'action de l'action chimique. Il est à désirer qu'on poursuive ces recherches.

FORCE CATALYTIQUE. — Les opinions sur la force catalytique sont toujours très divisées. Tandis que quelques chimistes s'efforcent à déduire de certains faits chimiques des preuves contre son existence (1), d'autres s'appliquent au contraire à établir de nouvelles preuves des effets de cette force. Parmi ces derniers sont MM. *Reiset* et *Millon* (2), qui se sont occupés de plusieurs phénomènes chimiques dus à cette force. Ils ont fait une comparaison entre la mousse de platine, la ponce et la poussière de charbon. L'on sait que l'oxyde manganique et l'oxyde cuivrique dégagent de l'oxygène du chromate potassique, à une température à laquelle le sel seul n'éprouve pas de décomposition, et que l'acide silicique n'exerce pas la moindre influence. Leurs expériences prouvent que la mousse de platine et la ponce décomposent le sel aussi facilement que l'oxyde manganique.

Ils ont remarqué, en outre, que lorsqu'on expose à un courant d'oxygène un mélange de mousse de platine et d'acide tartrique, d'acide uvique, de sucre, de beurre, d'acide stéarique, de cire ou d'huile d'olive, les éléments de ces corps s'oxydent pour former de l'acide carbonique et

(1) Ricerche intorno alle molecule dei corpi ed alle loro affinità dependenti dalla forza repulsive insita alle medesime, del Dre Bartolomeo Bizio. Venezia, 1843.

(2) Journal für pract. Chemie, XXIX, 365.

de l'eau, à une température à laquelle ils n'éprouveraient seuls pas la plus petite altération : ainsi la cire à 100° environ, le beurre entre 90° et 100° et l'huile d'olives entre 80° et 90°. Si l'on place deux tubes à réaction, qui contiennent du nitrate argentique et dont l'un contient en outre de la mousse de platine, dans un même bain, et qu'on les chauffe à une température voisine de celle où le sel se décompose par la chaleur, on trouvera que celui dans lequel plonge le platine, se décomposera complétement en argent, gaz oxygène et acide nitrique rouge et fumant, tandis que l'autre ne subit aucune altération.

Si l'on soumet le nitrate ammonique au même traitement dans un bain de + 160°, le sel qui est seul ne s'altère pas; mais celui qui est en contact avec le platine donne du gaz. Ce gaz n'est cependant pas comme dans le cas ordinaire de l'oxyde nitreux et de l'eau, mais du nitrogène accompagné d'acide nitrique et d'eau, de telle façon que 5 at. de sel produisent 8 équivalents de nitrogène, 20 at. d'eau et 2 at. d'acide nitrique. La force catalytique ne détermine donc pas seulement la décomposition à une température que le sel seul peut supporter, mais elle donne lieu à un groupement des éléments en d'autres proportions, que la simple décomposition par une température élevée. Quand on expose le tube qui contient le platine à cette température, la décomposition s'effectue avec une violence qui se rapproche de l'explosion.

La ponce ne détermine la décomposition de ce sel qu'à 230° et donne lieu à un mélange de nitrogène et d'oxyde nitreux. Avec la poussière de charbon il produit une explosion à 170°; l'effet doit toutefois être dû à la fois à l'action chimique et à l'influence catalytique.

Quand on traite le nitrate d'urée de la même manière à 130°, le tube qui contient le platine a bientôt cessé de dégager du gaz, tandis que l'autre a à peine commencé ; mais si l'on maintient la température, le second tube continuera à dégager aussi tout le gaz dont il est susceptible. Elève-t-on la température des deux tubes au-dessus de 170°, ils donnent l'un et l'autre des gaz entre 170° et 230°, mais les produits sont d'une nature toute différente dans les deux tubes, de sorte que si à la première température la force catalytique n'exerce qu'une action accélératrice, elle produit des combinaisons différentes à la seconde.

Deux tubes contenant de l'acide tartrique, l'un avec du platine, l'autre sans platine, et munis de tubes de dégagement pour les gaz, ont été chauffés de la même manière ; le premier a donné des produits de distillation cristallins et de l'acide carbonique pur, tandis que l'acide pur a dégagé les produits empyreumatiques ordinaires et des gaz mélangés. Ce fait est une indication pour l'étude des produits de la distillation sèche, qu'on ne devrait pas négliger.

L'acide uvique, soumis au même traitement, donne seul à une tempéra-

ture de 185° à 190°, à laquelle il ne fond pas, un gaz dont $\frac{1}{11}$ n'est pas absorbé par la potasse ; avec le platine il produit 3 à 4 p. 100 de gaz non absorbé, et avec la ponce la potasse ne laisse pas de résidu. Le dégagement de gaz avec la ponce est rapide et soutenu à 175°, avec le platine il ne le devient qu'entre 185° et 190°, et avec l'acide pur seulement entre 195° et 200°. L'influence de la ponce offre surtout un intérêt particulier avec l'acide citrique, car il ne dégage que de l'acide carbonique ; avec le platine ou l'acide seul, l'acide carbonique est accompagné de plusieurs autres gaz.

L'acide oxalique ne se décompose pas plus facilement au contact du platine et de la ponce, que lorsqu'il est seul et donne lieu aux mêmes produits, mais le contact de la poussière de charbon occasionne une décomposition différente. (Elle n'a pas encore été indiquée).

Des vapeurs d'éther ou d'acide acétique traversent sans altération un tube de porcelaine garni de fragments de ponce et chauffé à 300°, mais elles se décomposent en grande partie en gaz inflammables quand le tube contient de la mousse de platine.

MODIFICATIONS ALLOTROPIQUES DES CORPS SIMPLES. — Dans le Rapport précédent, pag. 28, j'ai mentionné quelques combinaisons de soufre et de phosphore, qui semblent confirmer une supposition que j'ai énoncée précédemment sur la propriété des modifications allotropiques des corps simples, de persister dans les combinaisons de ces derniers avec d'autres corps, et de déterminer de cette manière des modifications isomériques, Rapp. 1840, pag. 7. Ce sujet, qui mérite toute attention, peut prendre, je crois, quelque développement, maintenant que nos connaissances sur un grand nombre de corps simples se sont étendues ; j'ai communiqué à l'Académie Royale des Sciences de Stockholm un essai (1) de ce genre dont je donnerai ici un court extrait.

On sait que le soufre, le carbone et le phosphore se présentent dans trois états allotropiques différents. Quant au carbone, nous ignorons complétement le rôle que jouent ces trois états, dans la foule de combinaisons carbonées différentes que nous connaissons. Il a déjà été question, dans le Rapport précédent, p. 28 et ailleurs, des hypothèses que suggèrent les rapprochements que l'on peut faire à l'égard des états allotropiques du soufre et du phosphore. On sait en outre que le silicium possède deux états allotropiques bien distincts, dont l'un se distingue par la facilité avec laquelle il brûle et par sa solubilité dans l'acide fluorhydrique avec dégagement de gaz, et dont l'autre résiste même à la combustion dans la flamme d'oxydation du chalumeau et son insolubilité dans l'acide fluorhydrique. L'acide du silicium offre des états qui correspondent exactement à ceux du radical ;

(1) Kongliga Vetenskap's Akademien's Handlingar, 1843, p. 1.

l'un d'eux est faiblement soluble dans l'eau, et les sels qu'il forme, tant artificiels que naturels, se dissolvent avec la plus grande facilité dans les acides puissants; tandis que l'autre est insoluble dans l'eau, et les acides et les sels, même ceux à base alcaline, ne se décomposent pas dans ces derniers. Il paraît ainsi vraisemblable, bien qu'on n'en puisse pas donner la preuve rigoureuse, que les deux états allotropiques du silicium existent, sans altération, dans ces deux catégories de combinaisons et déterminent des propriétés différentes; de sorte que c'est dans la différence de l'état allotropique du radical qu'il faut chercher la cause de l'existence de deux acides siliciques isomériques.

L'oxyde chromique ressemble, sous ce rapport, à l'acide silicique. Il présente une modification isomérique soluble qui, sous l'influence de la chaleur, passe, avec production de lumière, à l'état de celle qui est insoluble. Nous connaissons une combinaison de cette dernière avec l'acide sulfurique et l'oxyde ferreux, et il existe aussi une combinaison chlorée analogue. Le chrome, tel que nous le connaissions jusqu'ici, est incombustible et insoluble dans les acides; il est donc, à l'égard de l'oxyde chromique, ce que le silicium est à l'acide silicique. Si ces considérations ont quelque fondement, il devrait exister pour le chrome une modification allotropique qui correspondît à l'oxyde soluble. Le chrome se réduisait, jusqu'à présent, par le charbon, à une température beaucoup trop élevée, et devenait incombustible et insoluble dans l'eau régale. J'ai essayé de réduire du chlorure chromique anhydre par du potassium, et j'ai obtenu le métal à l'état d'une poudre gris de fer, qui acquérait l'éclat métallique sous le brunissoire. Séchée et exposée à une légère chaleur, elle s'allumait, brûlait avec une lumière assez vive, et laissait l'oxyde vert. Quand on la chauffait, après l'avoir humectée avec une goutte d'acide nitrique, elle déflagrait à la manière de la poudre. Elle est inaltérable dans l'eau bouillante, mais l'acide chlorhydrique la dissout avec dégagement d'hydrogène, et produit une dissolution verte.

Ce fait semble élever cette opinion au-dessus d'une simple hypothèse. Le titane offre, dans l'acide titanique, exactement les mêmes propriétés que l'acide silicique et l'oxyde chromique. Tout le monde sait que le titane cristallisé qui se dépose souvent dans les hauts fourneaux est complétement incombustible et insoluble, par voie humide, dans l'eau régale. Mais j'ai trouvé que le titane qu'on obtient, suivant M. H. *Rose*, en chauffant légèrement du chlorure titanico-ammonique dans un courant d'ammoniaque sèche, est à la fois combustible et soluble sans résidu dans l'eau régale. Je crois donc ne pas m'écarter beaucoup de la vérité en supposant que, si nous n'avons pas trouvé, à l'égard des métaux dont les oxydes présentent des modifications isomériques correspondantes, tels que le tantale, le tellure, l'antimoine, l'étain, des modifications allotropiques de ce genre, cela

ne signifie pas qu'elles n'existent pas, mais que nous n'avons pas encore découvert les moyens de les produire. Ainsi, nous ne pouvons pas amener le charbon à l'état allotropique du diamant, bien que nous connaissions parfaitement l'existence de ce dernier.

Quant au manganèse, nous ne connaissons qu'un état dans lequel il brûle facilement, décompose l'eau, etc., etc. ; mais M. *Sefstrom* a montré que, si dans la réduction on combine ce métal avec 6 à 8 p. 100 de silicium, il devient incombustible et insoluble dans l'eau régale. Cette insolubilité n'est pas due à ce qu'il se forme à la surface une couche d'acide silicique qui s'oppose à l'action subséquente de l'acide, car on peut combiner le platine avec une beaucoup plus forte proportion de silicium, sans en empêcher la dissolution dans l'eau régale ; il est vrai que la dissolution se ralentit quand la couche de silice devient par trop épaisse, en vertu de l'obstacle mécanique ; mais la dissolution continue nonobstant. L'on voit, d'après cela, que, si une température élevée ne peut pas produire à elle seule l'état allotropique en question, le métal peut néanmoins passer à cet état quand il se combine avec un corps qui y passe lui-même ; de sorte que le siliciure de manganèse renferme les deux éléments dans cet état allotropique.

Il résulte encore de ce qui vient d'être dit, de la faculté du silicium de faire passer le manganèse à cet état, et de l'existence d'un état isomérique correspondant des oxydes, que l'insolubilité du silicate manganeux natif, $\dot{M}n^3 \dddot{S}^2$, doit être une conséquence de ce que les deux radicaux des oxydes s'y trouvent dans cette modification allotropique, tandis que la même combinaison, produite par voie humide, les renferme dans l'autre modification, qui est facilement attaquable par les acides. Ce qui est vrai pour le manganèse doit naturellement aussi être vrai pour d'autres corps, qu'ils soient plus ou moins électro-positifs que lui. Nous pourrons, par conséquent, nous rendre raison d'une circonstance dont nous ne nous rendions pas compte auparavant, savoir, que le règne minéral a produit des silicates alcalins et a d'autres bases puissantes, dont les acides les plus forts, ni même la fusion ignée avec le bisulfate potassique, ne peuvent en extraire la base. La nature offre d'autres silicates qui présentent le contraire ; ces silicates sont généralement hydratés, et l'on a attribué, à ce qu'il paraît, à la présence de l'eau, la facilité avec laquelle l'eau régale ou d'autres acides les décomposent, surtout en considérant qu'ils ne se décomposent plus lorsqu'on en chasse l'eau par la calcination. Mais cette conclusion n'est pas exacte ; l'eau ne joue aucun rôle dans cette métamorphose ; c'est la calcination qui les fait passer d'une modification isomérique dans l'autre, circonstance que l'on peut observer sur quelques silicates natifs, dont le passage de l'état soluble à l'état insoluble est signalé, dans certaines circonstances favorables, par une production de lumière. Dans le grenat, par exemple, les éléments sont à l'état insoluble ; mais lorsqu'on le fond et

qu'on le réduit en un verre, ils passent à l'état soluble, et l'eau n'a certes ici aucune part au changement d'état.

Si je ne me trompe, le règne minéral nous met aussi sous les yeux des exemples de silicates dont l'acide se trouve dans une des modifications et la base dans l'autre. Ce sont ceux qui se décomposent facilement dans les acides, mais dont l'acide silicique ne se dissout pas et conserve la forme du minéral ou de poudre, sans devenir gélatineux, ce qui prouve clairement que, dans les silicates entièrement insolubles, la base et l'acide se trouvent tous deux dans le même état allotropique, bien qu'on n'ait pas encore pu se procurer plusieurs de ses bases à l'état isolé dans cette modification.

Puisque certains corps possèdent la propriété den faire passer d'autres à cet état insoluble, ou indifférent, il doit aussi en exister d'une nature opposée qui jouissent de la propriété, pourvu qu'on les emploie en quantité suffisante, de pouvoir rendre la solubilité à des corps insolubles : c'est effectivement ce qui arrive avec les alcalis, qui, lorsqu'ils sont en excès, détruisent cet état indifférent, tant par voie humide que par voie sèche. Ainsi nous voyons que les carbonates potassique et sodique dissolvent l'acide silicique avec le concours de l'ébullition, sans dégager d'acide carbonique ; de sorte que ce qui est dissous est de l'acide silicique. Le changement qu'éprouve le grenat par la fusion n'a pas d'autre cause, car le grenat est un silicate avec excès de base, qui, par la fusion, passe avec l'acide silicique d'un état allotropique à l'autre. On essaierait en vain de décomposer par des acides du feldspath fondu, du verre ou en général tout autre minéral fortement calciné, dans lequel l'acide silicique contient deux ou plusieurs fois plus d'oxygène que la base.

Le Mémoire cité plus haut contient, en outre, des considérations sur certaines propriétés de plusieurs autres corps simples, auxquelles on pourra recourir, plus tard, pour découvrir leurs états allotropiques. Ces propriétés sont tirées de certaines différences qu'ils présentent dans certaines circonstances à l'égard de leur affinité pour d'autres corps, de leur pesanteur spécifique, de leur chaleur spécifique, de la forme cristalline, etc., etc. Mais, comme elles ne reposent sur aucun fait nouveau, je renverrai pour les détails au Mémoire original.

Il est impossible de se rendre compte de la cause de la différence des corps simples, suivant leur état allotropique, bien que nous puissions déterminer les propriétés que possède chaque état. Résiderait-elle, peut-être, dans un groupement particulier des atomes des corps simples, de telle façon, par exemple, que 2, 3 ou plusieurs atomes se réuniraient pour former des groupes d'atomes qui joueraient le rôle d'un seul, comme cela semble être le cas pour le soufre ? ou dans une polarité électrique modifiée ou fixée, jusqu'à un certain point, ainsi que le font croire les états mentionnés plus

haut? Nos connaissances actuelles ne nous permettent pas de répondre à ces questions.

PHÉNOMÈNE LUMINEUX DÛ AU CHANGEMENT D'ÉTAT ISOMÉRIQUE. — Dans le Rapport 1842, pag. 19, il a été question d'expériences de M. *H. Rose*, qui avaient pour but de déterminer si le phénomène lumineux que produit l'oxyde chromique à son passage de l'état soluble à l'état insoluble, sous l'influence d'une température élevée, est accompagné de chaleur, et ces expériences ont prouvé qu'il n'y avait que production de lumière. M. *Rose* (1) a continué ses recherches à l'égard de la gadolinite, de l'oxyde chromique et de l'acide titanique, et a procédé d'une manière différente. Il a chauffé ces corps dans un long tube à réaction, surmonté d'un tube étroit, qui conduisait l'air dilaté dans l'eau. Le tube a été chauffé dans des charbons, et l'air se dégageait d'une manière régulière, par le tube étroit, à mesure que la température s'élevait; mais dans l'instant où le phénomène lumineux eut lieu, il y eut un dégagement très rapide, qui reprit ensuite immédiatement sa marche ordinaire, ce qui prouve évidemment que cette lumière est aussi accompagnée d'une production de chaleur; la gadolinite produit le plus de chaleur, puis l'oxyde chromique, et enfin l'acide titanique.

POIDS ATOMIQUES. — J'ai mentionné dans le Rapport précédent, pag. 183, les nouvelles idées de M. *Gerhardt*, sur l'inexactitude que l'on commet dans le calcul des poids relatifs des atomes des corps. A cette occasion, il a publié des *Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés* (2). Au commencement de ce Mémoire, il remarque « que, dans la chimie minérale, on a rapporté les poids des équivalents au poids de l'atome d'oxygène, pris égal à 100, tandis que, dans la chimie organique, on s'est servi du même poids atomique, pris égal à 200; de sorte qu'on a admis, pour l'oxygène des composés organiques, un poids atomique deux fois plus élevé que pour l'oxygène minéral. » Il ajoute ensuite : « Examinons comment cette singulière anomalie s'est introduite dans la science. »

Cet extrait de ses considérations peut suffire, car je ne sache pas que d'autres que lui aient commis cette inconséquence, qui, malgré son autorité, ne s'est jamais introduite dans la science. Je renvoie pour de plus amples détails au Mémoire de M. *Gerhardt*.

MÉTALLOÏDES. — COMPOSITION DE L'EAU. — M. *Dumas* (3) a publié en détail les expériences sur la composition de l'eau, dont nous avons retracé les résultats dans le Rapport précédent, pag. 15 à 17, et y a annexé le dessin de l'appareil dont il s'est servi; j'entrerai dans quelques détails sur

(1) Pogg. Ann., LIX, 476.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 238.
(3, Id,, VIII, 199.

ce Mémoire. Pour se procurer du gaz hydrogène pur, il employa, outre l'acide sulfurique pur, privé d'acide nitrique et d'acide sulfureux, pour dissoudre le zinc, les réactifs suivants pour purifier le gaz : en premier lieu, le gaz passait sur une dissolution de nitrate plombique dans un tube en U d'un mètre de long, garni de verre grossièrement concassé, et humecté de la dissolution pour absorber l'hydrogène sulfuré ; de là, dans un tube semblable, dont les fragments de verre étaient humectés par une dissolution de nitrate argentique, pour enlever l'hydrogène arsénié ; puis, dans un autre tube semblable, garni de fragments de ponce, pénétrés d'une dissolution concentrée de potasse caustique ; ensuite, dans un autre, rempli de morceaux de potasse caustique préalablement chauffée au rouge ; et enfin dans un tube pareil entouré de glace, et rempli de fragments de ponce plongés dans de l'acide sulfurique pur, pour achever de le dessécher complétement. Le but de cette enveloppe de glace n'était point d'atténuer la tension de l'acide, mais d'empêcher que l'hydrogène ne le décomposât, parce que M. *Dumas* a observé qu'à la température ordinaire il se forme un peu d'eau et une quantité appréciable d'acide sulfureux. Quelquefois il employa, pour dessécher le gaz, de l'acide phosphorique anhydre mélangé avec des fragments de ponce, qui devaient empêcher que l'acide ne s'agglutinât; le gaz préparé de cette manière est entièrement dépourvu d'odeur. Des centaines de litres de cet hydrogène, qui se sont répandus par hasard dans le laboratoire, n'ont pas produit une odeur suffisante pour faire soupçonner sa présence.

Une des objections que j'avais faites aux résultats de ces expériences, du reste fort bien exécutées, et qui concernait la supposition que l'acide sulfurique se volatilise en petite quantité dans le gaz, a été de nouveau réfutée par M. *Dumas*, qui a fait observer que les résultats obtenus par M. *Wrede* et par M. *Vogel* (*Rapport*, 1843, pag. 20) étaient dus à une petite quantité d'acide sulfureux dans l'acide sulfurique, qui avait été entraîné par le gaz, et qui avait donné lieu à un précipité dans l'eau de baryte : cette remarque est probablement exacte.

J'ai placé sur une plaque de verre polie un verre très large, dont le fond était recouvert de chlorure barytique anhydre en poudre fine ; au milieu de ce verre, j'ai placé un verre à pied portant un verre de montre plein d'acide sulfurique distillé et bouilli; puis j'ai recouvert le tout d'une grande cloche de verre qui fermait hermétiquement, et l'ai laissé ainsi depuis le commencement de septembre jusqu'au milieu d'octobre. Il est évident que, si l'acide sulfurique se volatilise et que l'atmosphère de ce gaz s'élève quelque peu que ce soit au-dessus de la surface, il devra nécessairement redescendre le long des parois du verre et être absorb par le sel barytique; mais, après six semaines, ce dernier s'est dissous dans l'eau sans le moindre trouble.

Quant à l'autre objection relative à l'eau liquide qu'il pesait, qui, selon moi, devait contenir de l'air, à l'égard de laquelle je demandais comment il pouvait l'obtenir privée d'air, et, dans le cas contraire, comment il pouvait déterminer le poids de l'air contenu dans l'eau et en faire abstraction, elle est restée sans réponse, probablement parce qu'elle lui était inconnue.

Il ajoute, en outre, une troisième objection, qui paraît cependant avoir peu d'importance. M. *Melsens* avait observé que, si le cuivre, qui sert à réduire, n'a pas été préalablement chauffé fortement, il absorbe une portion d'hydrogène, qu'il ne cède pas avant que ce dernier brûle et se transforme en eau; mais les expériences n'ont pas fourni plus de 7 milligrammes d'hydrogène sur 240 grammes de cuivre.

LE NITROGÈNE EST-IL UN CORPS SIMPLE OU NON? — M. *G.-J. Knox* (1) a fait des expériences pour s'assurer si le nitrogène est un corps simple ou non, à l'occasion des expériences connues de M. *Brown*, qui ont été rejetées par tout le monde, et qui consisteraient à transformer le paracyanogène en silicium. M. *Knox* s'est servi, dans ce but, d'amidure potassique, qu'il a chauffé dans un creuset de fer avec des tournures de fer; il prétend que 20 grains d'amidure potassique et un poids égal de fer ont produit du silicium, qui, par la calcination avec du carbonate potassique, a fourni 1,55 grains d'acide silicique. Le nitrogène est donc composé de silicium et d'hydrogène, et peut-être, en outre, encore d'oxygène. On ne peut guère lire de pareilles assertions sans un certain étonnement; cependant l'étonnement disparaît, pourvu qu'on connaisse la suite: il prépara du siliciure potassique en fondant ensemble de l'acide silicique et du potassium, fit passer un courant de gaz chlorhydrique sec sur le produit, et obtint un mélange de 1 vol. de nitrogène et 4 vol. d'hydrogène. Celui qui prépare le siliciure potassique de cette manière peut aussi en obtenir tous les gaz qu'il désire.

POIDS ATOMIQUE DU NITROGÈNE. — M. *Marignac* (2) s'est occupé de la détermination du poids atomique du nitrogène; ses recherches paraissent avoir été exécutées aussi consciencieusement, pour arriver à la vérité, que celles que j'ai mentionnées dans le Rapport précédent, pag. 30.

Il a fait trois séries d'expériences pour déterminer ce poids atomique: la première avait pour but de rechercher combien un poids donné d'argent pur fournit de nitrate argentique neutre. Pour arriver à un résultat exact, il a dissous l'argent dans une cornue munie d'un récipient; il a évaporé à siccité, et chauffé jusqu'à la fusion. Il a été impossible d'empêcher qu'une petite quantité d'argent ne suivît le gaz; mais on en a tenu

(1) Phil. Mag., XXIII, 135.
(2) Bibliothèque universelle de Genève, XLVI, 363.

compte en le précipitant par le sel marin et en le déduisant du poids employé : cette quantité était dans les différentes expériences de 0,01 grammes à 0,03. M. *Marignac* a fait observer la difficulté qu'on éprouve à chasser les dernières traces de l'excès d'acide, mais on réussit cependant en maintenant longtemps le sel à une température de 1 ou 2 degrés supérieure au point de fusion ; il a trouvé, pour la moyenne de 5 expériences, que 100 p. d'argent donnent 157,430 p. de nitrate argentique : le maximum était 157,477 et le minimum 157,401 p.

La seconde série consistait à déterminer la quantité de chlorure potassique nécessaire pour précipiter un poids donné de nitrate argentique : dans ce but, il dissolvait des poids équivalents des deux sels dans de l'eau, et, quand la décomposition était effectuée, il cherchait, au moyen de dissolutions titrées de l'un et de l'autre sel, à précipiter du chlore ou de l'argent qui n'avait pas été précipité. La moyenne de 6 expériences lui a donné pour 100 p. de chlorure potassique 227,986 p. de nitrate argentique ; le maximum était 228,09 et le minimum 227,91.

La troisième série se composait de recherches analogues avec le sel ammoniac : il trouva, pour la moyenne de 7 expériences, que 100 p. d'argent dissoutes dans de l'acide nitrique exigent 49,522 p. de sel ammoniac pour en être entièrement précipitées ; le maximum était 49,545 et le minimum 49,482.

Il calcula de cette dernière série le poids atomique du nitrogène, dans le sel ammoniac, d'après celui de l'argent. Le poids atomique du nitrogène revient ainsi :

d'après la première série à	87,535	en moyenne à 87,565.
— seconde —	87,685	
— troisième —	87,655	

Le poids équivalent moyen est d'après cela 175,25. Dans tous ces calculs on a pris pour le poids atomique de l'argent 1349,01, en se fondant à cet égard sur le poids atomique du chlore, ainsi qu'on le verra plus bas.

PRÉPARATION FACILE DU NITROGÈNE. — M. *Marchand* (1) (à Fécamp) prépare le gaz nitrogène au moyen d'une dissolution d'hypochlorite calcique, qu'il mélange avec de l'ammoniaque caustique ; le gaz se dégage avec effervescence, et il reste une dissolution de chlorure calcique.

OXYDE NITRIQUE AVEC LES ACIDES. — M. *H. Rose* a découvert, il y a quelques années (Rapport, 1840, p. 30) une combinaison d'oxyde nitrique et d'acide sulfurique ; depuis lors on l'a combiné à un ou deux autres

(1) Journal de Chimie médicale, x, 15.

acides. M. *Reinsch* (1) a publié quelques expériences qui sont venues enrichir nos connaissances à cet égard.

Oxyde nitrique et acide phosphorique. — Quand on fait passer de l'oxyde nitrique sur de l'acide phosphorique sirupeux très concentré, ce dernier l'absorbe peu à peu, s'épaissit de plus en plus et devient jaunâtre. Lorsqu'il en est saturé, il se soldifie à — 20° sans trace de texture cristalline. Il se liquéfie de nouveau quand on le reporte à la température ordinaire, et si on l'abandonne à lui-même à une température de + 7° à 8°, il ne tarde pas à être pénétré de cristaux prismatiques déliés, qui fondent à une température supérieure et se forment de nouveau à + 8°. Si l'on ajoute un peu d'eau à l'acide saturé, et qu'on chauffe légèrement, pour que le tout se mélange, on obtient, après quelques heures, de plus grands prismes à 4 pans, qui se maintiennent très longtemps. En se dissolvant dans l'eau et sous l'influence de la chaleur, ils se décomposent en acide phosphorique et oxyde nitrique.

On obtient une combinaison analogue avec l'*acide arsénique;* mais elle prend facilement une couleur bleuâtre, due à l'acide nitreux, si l'on n'intercepte pas l'air convenablement. L'acide saturé se fige à + 15° environ, au bout de quelques heures, et présente une masse butyreuse bleuâtre, qui fond sous l'influence de la chaleur en perdant la coloration bleue, et qui reprend sa consistance butyreuse par le refroidissement. Elle se dissout lentement dans l'eau, et perd du gaz; mais il en reste toujours une petite quantité qu'on peut découvrir facilement au moyen d'un sel ferreux. Sous l'influence de la chaleur tout le gaz s'échappe.

L'*acide chromique* à l'état sirupeux absorbe aussi ce gaz avec une grande avidité; mais dès qu'il en a absorbé une certaine quantité, assez considérable, le liquide devient vert et se convertit enfin en nitrate chromique d'un vert foncé, qui tient en dissolution une forte proportion d'oxyde nitrique.

L'*acide tartrique* sirupeux absorbe ce gaz également et dépose en général des cristaux d'acide tartrique libre, quand il approche de la saturation. La combinaison avec l'oxyde nitrique reste liquide. Quand on l'étend d'eau il dégage du gaz, mais il supporte l'ébullition sans perdre tout l'oxyde nitrique.

L'*acide acétique* au plus haut degré de concentration absorbe le gaz, devient bleu et dépose des cristaux bleus, dont la couleur est due probablement à l'acide nitreux. Il paraît que la combinaison pure est jaune. Quand on la porte à l'ébullition, elle conserve encore une quantité notable de gaz. Si l'acide saturé a attiré de l'oxygène de l'air et qu'on le distille ensuite, on obtient une vapeur rouge qui, en se condensant dans le récipient, devient bleue, mais qui ne cristallise pas même

(1) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 391.

à — 15°. M. *Reinsch* envisage ce liquide comme une combinaison d'acide nitreux et d'acide acétique. Le résidu dans la cornue est de l'acétate nitrique liquide.

M. *Reinsch* (1) prétend qu'il existe aussi un chlorhydrate d'oxyde nitrique. Pour se procurer ce composé, il chasse, au moyen de gaz chlorhydrique, l'air d'un flacon dont les parois sont humides, et y fait entrer ensuite simultanément du gaz oxyde nitrique et chlorhydrique, tandis qu'au moyen d'un troisième tube il éconduit dans de l'eau ce qui ne se condense pas. Le flacon se remplit d'un gaz jaune, dont une partie se condense en un liquide oléagineux jaune-verdâtre, et l'eau qui entoure le tube de sortie devient jaune-rougeâtre, comme de l'eau régale. Sur le tube qui amène l'acide chlorhydrique, se déposent des aiguilles cristallines incolores à une hauteur d'un pouce, qu'il envisage comme du chlorhydrate d'oxyde nitrique cristallisé. Il n'a pas pu se rendre compte de la nature du corps oléagineux; il était très volatil et noircissait le sulfate ferreux. La description s'accorde assez bien avec le chlorure de nitrogène; il ne manque plus, pour en avoir la conviction, qu'il arrive un accident. Il peut y avoir du danger à recommencer ces expériences, mais le sujet mérite bien une recherche plus exacte. Il n'a pas pu obtenir de combinaison avec l'acide fluorhydrique.

Nitrogène et oxygène de l'air. — Le mélange de nitrogène et d'oxygène qui constitue l'air, d'après ce que l'on admet généralement, n'est pas sujet à des variations, et les expériences ont démontré qu'on peut l'admettre ainsi pour l'air libre sans commettre une grande erreur. En attendant, si la cause de ce mélange uniforme est due à ce que les plantes restituent à l'oxigène tout ce qui est transformé aux dépens de l'oxygène en acide carbonique, il est clair que cette restitution ne peut avoir lieu que là où il y a de la végétation, et qu'un excès d'oxygène doit se répartir de ces endroits, soit par la diffusion, soit par les grands mouvements de l'ai que produisent les vents; mais quelle que soit la rapidité avec laquelle cette répartition s'opère, il lui faut toujours un certain temps, de sorte que la quantité d'oxygène de l'air doit être dans une oscillation constante entre de petites limites. En effet, si l'on consulte les meilleurs essais eudiométriques, on trouve de semblables oscillations; mais comme elles ne dépassaient pas les limites des erreurs d'observations, on crut plus convenable de les envisager comme telles. Cette question mérite cependant qu'on l'examine avec exactitude.

M. *Ficinus* (2) a entrepris une recherche de ce genre. Il fit à Dresde une série d'essais eudiométriques, depuis le mois de janvier jusqu'à la

(1) Buchner's Repert. Z. R.. XXXII. 168.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXX, 62.

fin d'avril 1843, en tenant compte chaque jour des vents régnants. Les résultats ont conduit, pendant ce laps de temps dans lequel la restitution d'oxygène par la végétation ne pouvait pas avoir lieu dans le climat de Dresde, et lorsque les vents d'ouest ou de sud étaient dominants, à une proportion plus forte d'oxygène, tandis que par les vents du nord ou de l'est elle était plus faible. M. *Ficinus* n'attribue pas une grande importance aux résultats numériques mêmes fournis par l'analyse, mais bien aux variations de l'oxygène suivant les vents. Dans plusieurs essais il a obtenu, en effet, des quantités d'oxygène très fortes, par des vents d'ouest ou de sud, tels que 24 à 25,41 p. 100. Le *minimum* qu'il ait obtenu est 20 p. 100.

Dans le Rapport précédent, p. 56, j'ai cité une variation entre la quantité d'oxygène contenue sur terre ou sur mer, que M. *Lévy* croit avoir observée à Copenhague et sur la mer du Nord. Il a actuellement complété ses recherches (1) à cet égard. Au mois d'août 1841, il trouva que l'air au-dessus de la mer du Nord contenait en poids 26,6 p. 100 d'oxygène (moyenne de 3 expériences qui correspond en volume à 20,44 vol.), tandis que l'air à Helsingör, en février 1842, contenait en poids 23,037 p. 100 (20,83 vol. d'oxygène). En été 1842 il trouva dans l'air au-dessus de la mer du Nord 23,116 p. 100 d'oxygène, c'est-à-dire encore plus que sur terre à Helsingör. De l'air pris à la Guadeloupe, dans différentes localités, contenait 22,67 à 23,14 p. 100 d'oxygène en poids. M. *Lévy* ne pense pas que ces variations signalées par ses expériences soient dues à des erreurs d'observations, mais qu'elles prouvent que l'oxygène de l'air est réellement soumis à des variations. Ce sujet mérite encore un développement ultérieur.

Y A-T-IL FORMATION D'AMMONIAQUE PAR DES OXYDATIONS DANS L'AIR HUMIDE ? — On envisage comme un fait acquis par l'expérience que l'oxydation d'un corps dans l'air humide est accompagnée d'une décomposition de l'eau, et que l'hydrogène de cette dernière se combine à l'état naissant avec le nitrogène de l'air et donne lieu à de l'ammoniaque. Dans le Rapport 1828, p. 112 (Ed. S), j'ai rapporté une expérience de M. *Chevallier*, au moyen de laquelle il prouve qu'un papier de tournesol rougi qu'on suspend dans un flacon qui contient des tournures de fer humides, passe au bleu au bout de 12 heures, en vertu de l'ammoniaque nouvellement formée par la réaction en question. Il paraîtrait en outre que l'oxyde ferrique s'emparait de l'ammoniaque, ce qui aurait expliqué la présence de l'ammoniaque dans ces oxydes ferriques à texture lâche et dans ces argiles ferrugineuses que présente le règne minéral.

M. *Will* (2) a soumis cette question à un nouvel examen. Il a fait oxy-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 525.
(2) Annalen der Chem. und Pharm., XLV, 406.

der du fer aux dépens d'air et d'eau dans un flacon de 4 à 5 litres, dont il renouvelait l'air tous les jours, en faisant passer ce dernier sur de l'asbest humecté d'acide sulfurique; mais au bout de quinze jours il trouva l'oxyde ferrique entièrement exempt d'ammoniaque.

Cette expérience prouve seulement que l'hydrate ferrique ne se combine pas avec l'ammoniaque, tandis que celle de M. Chevallier, que j'ai répétée souvent et avec le même résultat, semble montrer que l'ammoniaque se répand dans l'air. Pour me rendre compte de ce qui se passe, j'ai répété l'expérience encore une fois, en prenant deux flacons humides à l'intérieur; dans l'un des deux, j'ai mis des tournures de fer, mais non dans l'autre; puis j'ai fixé dans tous deux une bande du même papier de tournesol rougi, de manière que le bouchon partageât la bande en deux parties égales. Les deux papiers, au bout de vingt-quatre heures, étaient également bleus dans l'intérieur des flacons, tandis que la moitié extérieure n'avait pas changé. Il est donc évident que l'expérience de M. *Chevallier* ne prouve nullement en faveur de la formation d'ammoniaque par l'oxydation du fer, mais que le résultat qu'il a obtenu est dû à la décomposition qu'éprouve le principe colorant nitrogéné (l'azolitmine), après avoir été pénétré d'humidité et abandonné à lui-même. Ce mode de formation d'ammoniaque n'est donc point encore démontré; mais il ne faut pas pour cela se hâter de le rejeter entièrement, car l'action que le fer ne peut pas produire peut être engendrée par d'autres corps, sous l'influence catalytique. Il est important, pour l'explication du développement de la nature végétale, d'éclaircir complétement cette question.

NOUVELLE MANIÈRE DE PRÉPARER L'ACIDE TRITHYONIQUE. — M. *Baumann* (1) a trouvé une nouvelle méthode pour préparer l'acide trithyonique en combinaison avec les bases, qui est plus rapide et en même temps plus sûre que celle qui a été proposée par M. *Langlois*. M. *Baumann* fait digérer à + 70° un dithyonate (hyposulfate) avec du soufre; ces expériences ont été faites avec le sel potassique et le sel calcique, dont la transformation est achevée au bout de quelques heures de digestion. Avec le sel potassique, on obtient, au bout d'une heure, la combinaison jaune qui demande deux jours, au moins, d'après la méthode de M. *Langlois*; quelques heures plus tard, elle a de nouveau disparu, et il ne reste plus qu'à évaporer pour obtenir le sel en question cristallisé. M. *Baumann* a analysé le sel calcique, et a obtenu exactement la même composition $S^3 O^5$, que M. *Langlois* avait indiquée précédemment.

PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE. — M. *Jacquelain* (2) prétend que la meilleure manière de se procurer de l'acide sulfurique pur consiste

(1) Archiv der Pharmacie, von Wackenroder u. Bley, XXXIII, 286.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 189.

d'abord à le distiller, puis à mélanger le produit de la distillation avec du soufre, et à l'exposer à la chaleur, jusqu'à ce que l'acide nitrique et l'oxyde nitrique soient détruits, enfin à y faire passer un courant de chlore humide, pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique, et à chasser l'excès de chlore par la chaleur. Il envisage cette dernière opération comme indispensable, parce que l'acide sulfureux qui se produit dans l'opération précédente ne se laisse pas chasser par l'ébullition. Selon lui, ce n'est que de cette manière qu'il est possible d'obtenir un acide qu'on puisse employer en toute sûreté pour le dégagement d'hydrogène par le zinc. Il rejette la méthode bien plus simple et plus facile de M. *Pelouze*, qui consiste à chauffer l'acide avec un peu de sulfate ammonique, parce qu'il reste toujours un petit excès de sel dans l'acide. Cela est vrai sans doute ; mais le sulfate ammonique ne présente pas le moindre inconvénient pour les différents usages auxquels M. *Jacquelain* destine l'acide qui a subi sa méthode de purification.

PHOSPHORE INCOLORE. — M. *Wöhler* (1) a indiqué le procédé suivant, pour rendre du phosphore opaque ou rougeâtre aussi transparent que du verre. On fond le phosphore dans un mélange d'acide sulfurique et d'une dissolution de bichromate potassique, et on l'agite avec ce mélange dans un flacon bouché, de manière à le diviser. On le laisse ensuite reposer ; il gagne le fond du flacon, et forme une masse liquide pendant le refroidissement. Il reste liquide après le refroidissement, et ne se solidifie que lorsqu'on le touche avec un corps étranger.

DISSOLUTION DE PHOSPHORE DANS L'ACIDE NITRIQUE. — M. *Reinsch* (2) a examiné la manière dont se comporte le phosphore avec l'acide nitrique, et est arrivé aux résultats suivants :

1° Le phosphore n'est attaqué que faiblement par l'acide nitrique froid dans des vases ouverts ; mais il se recouvre d'une couche d'oxyde.

2° L'acide nitrique l'attaque à froid encore plus lentement dans des vases où l'on empêche le libre accès de l'air. Il se dégage de l'oxyde nitrique, et l'acide devient bleu.

3° Dans l'acide nitrique bouillant, et en interceptant l'air, le phosphore décompose l'acide complétement et dégage du nitrogène.

4° L'acide nitrique, étendu de son poids d'eau, agit très faiblement sur le phosphore, même avec le concours de l'ébullition.

PHOSPHORE AVEC LE BROME ET L'IODE. — M. *Cauvy* (3) a remarqué qu'une dissolution en certaines proportions de phosphore et de brome ou d'iode dans du surchlorure phosphorique, dépose, par le refroidissement, des cristaux d'une combinaison de phosphore et de brome ou d'iode.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 249.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 386.
(3) Journ. für pr. Chemie. XXIX, 157.

Avec le brome, il a obtenu de belles aiguilles rouges de surbromide, mais il ne paraît pas avoir examiné si ces cristaux, ainsi que cela arrive ordinairement quand des bromides et des chlorides sont en présence, n'étaient point une combinaison de ces deux corps.

L'iode lui donna facilement des aiguilles d'un beau rouge vif, qui contenaient 14,2 p. c. de phosphore, et 85,8 p. c. d'iode, $= 2 \text{P} + 3 \text{I}$. Ce degré de combinaison est peu ordinaire pour le phosphore, et pourrait bien être $\text{P} \text{I}^3 + 8 \text{P} \text{I}$. Cette combinaison fond entre 120° et 130°, et se décompose à une température supérieure. On peut la conserver très bien dans des flacons secs et bien fermés; mais à l'air elle se décompose peu à peu aux dépens de l'humidité; il se dégage de l'acide iodhydrique, et le phosphore s'oxyde. Au contact de l'eau, elle se divise en acide iodhydrique, acide phosphoreux et phosphore, qui est mis en liberté. D'après les expériences de M. *Cauvy*, on peut fondre le phosphore en toutes proportions avec les combinaisons qu'il forme avec les corps halogènes, propriété qu'il partage avec le tellure.

Le mélange fondu de phosphore et de chlorure phosphoreux est jaune orange, solide et assez volatil. Avec l'iodure, il produit un corps rouge sublimable. M. *Cauvy* remarque à cette occasion que, si l'on prend trop d'iode pour la fusion, l'on peut enlever l'iodure supérieur par des lavages à l'eau bouillante, et qu'il reste après un corps pulvérulent rouge brique, qui est inaltérable dans l'air et dans l'eau, et qui ne sublime qu'à une température où le verre fond. Quand on le chauffe fortement dans l'air libre, il prend feu et brûle avec une flamme analogue à celle du phosphore; l'acide nitrique en oxyde le phosphore très rapidement et sépare l'iode. Il a analysé ce corps provenant de différentes préparations, et a trouvé qu'il renfermait, d'une manière assez constante, 89,5 p. 100 de phosphore, ce qui ne correspond pas à un rapport déterminé, mais qui se rapproche cependant de $2 \text{P} \text{I} + 5 \text{P}$. On peut fondre ce corps en toutes proportions avec le phosphore; le phosphore est si avide d'iode, que, lorsqu'on fond du phosphore dans un liquide qui contient de l'iode libre, ou dans lequel on a mis un peu d'iode en liberté, au moyen de l'acide nitrique, il l'absorbe et devient jaune-rougeâtre.

CHLORE, MODIFICATION QU'IL ÉPROUVE PAR LA LUMIÈRE SOLAIRE. — M. *Draper* (1) a fait observer que le chlore gazeux qu'on expose aux rayons directs du soleil éprouve une modification permanente qui persiste dans l'obscurité; cette modification consiste dans la propriété que le chlore gazeux a acquise de se combiner dans cet état instantanément sans le concours de la lumière ou de la chaleur, et même dans l'obscurité, avec l'hydrogène, pour former du gaz chlorhydrique. M. *Draper* attribue cette

(1) Phil. Mag., XXIII, 388.

propriété à la combinaison du chlore avec les rayons tithoniques, que le chlore gazeux conserve jusqu'à ce qu'ils puissent être employés.

Poids atomique du chlore. — M. *Marignac* (1) a soumis ses recherches sur le poids atomique du chlore, de l'argent et du potassium (*Rapport*, 1843, pag. 30), à un nouvel examen, et a jugé convenable d'y faire de petits changements. M. *Pelouze* lui avait indiqué de prendre un poids d'argent et de chlorure potassique dans le rapport de leur poids atomique; de dissoudre l'argent dans l'acide nitrique, le chlorure potassique dans l'eau; de mélanger les deux dissolutions; de s'assurer si la précipitation est complète, et dans le cas contraire d'ajouter une dissolution étendue, d'un titre connu, de celle dont la quantité avait été trop faible, parce qu'en mesurant ainsi le volume de la dissolution qu'on rajoute, qui est en général très petit, on peut arriver à des fractions bien plus petites qu'avec les pesées.

M. *Marignac* a suivi cette méthode, et a trouvé que, pour précipiter 100 p. d'argent, il fallait 69,062 p. de chlorure potassique (moyenne de 6 expériences); le maximum était 69,067 et le minimum 69,049.

100 p. de chlorure potassique exigent pour la précipitation du chlore 192,348 p. d'argent (moyenne de 5 expériences); le maximum était 192,37 et le minimum 192,33.

Il fit ensuite des recherches directes sur la composition du chlorure argentique : dans ce but, il a dissous de l'argent dans un matras à long col, et a fait passer les vapeurs, au moyen d'un tube, dans un autre matras contenant de l'eau, pour recueillir l'argent qui pourrait être entraîné mécaniquement.

Quand la dissolution était terminée, il versait l'eau du second matras dans la dissolution d'argent, précipitait ce dernier par de l'acide chlorhydrique, décantait la liqueur acide surnageant le précipité, lavait le chlorure argentique 3 à 4 fois avec de l'eau distillée, puis le séchait et le fondait dans le matras, dont le poids avait été déterminé d'avance. La moyenne de cinq expériences lui a donné pour 100 p. d'argent 132,84 p. de chlorure argentique fondu. Le maximum était 132,844 et le minimum 132,825.

Ces expériences paraissent avoir été exécutées avec une exactitude toute particulière, et ont été répétées avec une patience digne d'éloges, au moins cinq fois et souvent un plus grand nombre de fois; de sorte que les erreurs d'observations, c'est-à-dire les variations entre les résultats des différentes expériences, faites de la même manière, sont bien plus faibles qu'elles ne le sont en général. Ces expériences méritent à cause de cela une grande confiance.

(1) Bibl. universelle de Genève, XLVI, 350.

En calculant, d'après ces résultats, les poids atomiques des trois corps simples employés, on arrive à des nombres qui présentent de petites différences à l'égard de ceux qui ont été cités dans le Rapport précédent; je les reproduirai tous, pour faciliter la comparaison.

	Rapport 1843.	Rapport 1844.
Chlore.	442,198	443,20
Potassium. . . .	489,954	488,94
Argent.	1350,630	1349,01

Ces poids atomiques ont été ramenés au vide par le calcul.

M. *Marignac* a de nouveau attiré l'attention sur le rapprochement de ces poids atomiques, celui du nitrogène et d'autres cités précédemment, relativement aux multiples du poids équivalent de l'hydrogène. Quant au poids équivalent du chlore, il s'en écarte trop pour que cette différence puisse être attribuée à une erreur d'observation ; mais, d'un autre côté, il s'approche assez d'un multiple entier du poids atomique de l'hydrogène, car $6,25 \times 37 = 443,75$. Dans cette supposition, M. *Marignac* n'aurait pas obtenu assez de chlorure argentique dans les expériences qu'il a faites avec un si grand soin pour déterminer la composition exacte du chlorure argentique. En admettant 1350 pour le poids atomique de l'argent, il aurait dû obtenir 132,87 p., tandis que le maximum n'était que 132,844. De plus, si nous envisageons le nombre 443,75 comme le poids de l'équivalent, et si les poids atomiques sont les poids relatifs de l'oxygène, de l'hydrogène et du chlore, par exemple, à la même température, à la même pression et pour des volumes égaux, on arriverait pour le poids atomique du chlore à 221,875, nombre situé entre 19 et 20 fois le poids atomique de l'hydrogène. Ceci prouve que les poids atomiques du chlore et de l'hydrogène ne sont pas mieux des multiples entiers l'un de l'autre que les poids de leurs équivalents; en supposant qu'on compare des volumes égaux, c'est-à-dire 1 vol. avec 1 vol., ou 2 vol. avec 2 vol., l'on n'aura jamais pour le poids du chlore un multiple entier de celui de l'hydrogène, circonstance qui mérite toute attention dans cette question.

En baissant ce nombre, qui doit être un sous-multiple de tous les poids atomiques, l'on a augmenté la tentation, qui existait à un moindre degré auparavant, de faire coïncider les résultats des expériences avec certains nombres. Si l'on doit arriver une fois à quelque certitude à cet égard, il faut attendre que tous les poids atomiques aient été soumis à une révision aussi rigoureuse que celle que M. *Marignac* a faite pour ces trois corps. Ce ne sera qu'alors qu'on pourra porter un jugement sûr; car, si, malgré la plus grande exactitude, un ou plusieurs poids atomiques doivent être représentés par des nombres compris entre des multiples entiers de celui de l'hydrogène, il est évident que l'assertion qui a provoqué ces re-

cherches n'est pas une loi générale de la nature, et l'on ne pourra pas justifier de petits changements apportés aux résultats de l'expérience, dans le but de les faire coïncider avec des multiples. Il est donc à souhaiter et à espérer que les chimistes qui entreprendront une révision des poids atomiques, réunissent à la grande exactitude de M. *Marignac* sa patience pour répéter les expériences d'après les différentes méthodes et un nombre de fois suivant, et sa conscience scrupuleuse, afin de donner les nombres tels qu'ils les obtiennent, sans leur faire subir les changements que la théorie pourrait suggérer.

La majeure partie des poids atomiques a été déterminée par moi pendant les années 1809 et 1810. Maintenant que les méthodes ont fait de si grands progrès, il est facile de concevoir que l'état de premier commencement dans lequel se trouvait l'analyse exacte il y a 34 à 35 ans, ne pouvait guère conduire qu'à des approximations applicables des véritables nombres; et bien que j'eusse concentré tous mes efforts pour atteindre la plus grande exactitude possible, j'ai à plusieurs reprises, dans mes mémoires, signalé mes résultats à cet égard comme des approximations. Mais pour qu'à cette époque la nouvelle doctrine des proportions chimiques pût acquérir le développement que son importance exigeait, il fallait entreprendre l'œuvre difficile de déterminer les poids atomiques, tout en songeant qu'une autre époque y apporterait des perfectionnements, et j'ai eu la satisfaction que mes approximations d'alors ont atteint le but auquel elles étaient destinées. Le moment est venu maintenant de rapprocher ces approximations de la vérité, ne pouvant pas exiger l'impossible, qui serait une coïncidence parfaite avec cette dernière.

DEGRÉS D'OXYDATION DU CHLORE. — M. *Millon* (1) a publié un très beau travail sur les degrés d'oxydation du chlore, dont j'ai déjà mentionné la découverte de l'acide chloreux (Rapp. 1843, p. 37), qui avait paru dans une notice préliminaire.

CHLORATE D'ACIDE CHLOREUX, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}}$. — Ce corps, qu'on appelle ordinairement *oxyde chlorique* et qu'on représente par $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}}$, s'obtient de la manière la plus convenable pour éviter les accidents d'une explosion, par la méthode suivante. On refroidit de l'acide sulfurique concentré dans un creuset de platine entouré de glace et de sel marin, puis on introduit du chlorate potassique par petites portions, et l'on remue avec une baguette de verre. On ne doit pas ajouter au-delà de 15 à 20 p. 100 de sel relativement au poids de l'acide. Le sel se dissout et rend l'acide visqueux. Quand on prend une plus forte proportion d'acide relativement à celle du sel, il décompose une trop grande partie du produit en chlore et oxygène,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 298.

et quand le sel est en excès, il détermine aisément une explosion. On introduit ensuite l'acide dans un petit matras qu'on ne doit pas remplir au-delà d'un tiers, et l'on adapte dans le col un tube recourbé, usé à l'émeri. L'acide est d'un brun rouge foncé, et répand pendant cette opération des vapeurs d'une couleur plus claire et d'une odeur pénétrante insupportable. Lorsqu'on introduit le tube dans le col du ballon, il faut avoir soin que la partie usée à l'émeri soit parfaitement propre, car des particules d'acide ou de sel non décomposé explosionneraient facilement. L'on plonge ensuite le ballon dans un bain-marie dont la température ne doit pas être supérieure à 20° en commençant; plus tard on peut l'élever à 30° ou tout au plus à 40°. Le gaz qui se dégage peut être recueilli, comme le chlore, dans des flacons secs; mais il est toujours souillé de chlore et d'oxygène, parce que l'acide, en vertu d'une influence catalytique, décompose le gaz pour en mettre les éléments en liberté, et cela d'autant plus que l'excès d'acide est plus grand. On peut aussi recueillir le gaz dans l'eau, mais alors l'oxyde chlorique se dissout dans l'eau avec le chlore libre. Mieux vaut le condenser et l'obtenir à l'état liquide par le refroidissement; dans ce but on fait passer le gaz dans un tube à réaction entouré de glace et de sel marin: alors l'oxyde chlorique se condense, tandis que le chlore et l'oxygène s'échappent. Il faut avoir soin d'entourer le tube d'un linge, pour n'être pas blessé par le verre en cas d'explosion, et ne pas condenser une grande quantité de gaz dans chaque tube, pour courir une moins grande chance. Si l'on veut ensuite obtenir l'oxyde chlorique à l'état de dissolution, on le dissout dans de l'eau à + 4° environ.

Le chlorate d'acide chloreux n'est point jaune, ainsi qu'on l'avait admis, d'après les expériences de M. *Faraday*, mais rouge, comme du chloride sulfurique foncé. Il bout à + 20°. Le gaz a une couleur jaune-verdâtre très foncée, et se décompose à + 60 à 63° avec explosion en chlore et oxygène. Quand il est recouvert d'eau, il bout à une température plus élevée et exige aussi une plus forte chaleur pour faire explosion. Quelques gouttes introduites dans une petite boule de verre et lancées avec force à terre n'explosionnent pas; mais il détone quand il vient en contact avec certaines substances végétales et avec l'hydrate potassique solide. Il se combine avec de l'eau à 0°, et forme un corps solide, jaune, qui ne fond qu'en dégageant beaucoup de gaz, mais sans faire explosion. L'eau à + 4° dissout 20 volumes de gaz. Il faut un certain temps pour en opérer la combinaison avec la potasse. Quand on mélange une dissolution concentrée de potasse avec une dissolution saturée de l'acide double, il y a production de chaleur, une portion de gaz se dégage, et il peut facilement arriver une explosion. Il est plus avantageux de refroidir une solution saturée de l'acide et ajouter la dissolution de potasse par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur, qui devient rouge d'abord par la for-

mation de bichlorite potassique dont c'est la couleur, devienne jaune. Si elle devient incolore au bout d'une demi-heure, c'est un signe qu'il y a un excès de potasse, et il faut ajouter de nouvel acide. La couleur jaune faible indique un excès d'acide qui s'échappe par l'évaporation. Le sel saturé que l'on obtient de cette manière fournit les moyens de déterminer la composition de l'acide. La dissolution concentrée dépose des cristaux de chlorate potassique, et l'eau-mère contient du chlorite potassique déliquescent, tous deux dans le rapport des poids atomiques. Pour l'analyse, il emploie un sel plombique qui précipite du chlorite plombique dont la quantité fournit celle de l'acide chloreux.

Bichlorate d'acide chloreux $\dddot{\text{Cl}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}^2$. Ce composé était mélangé avec du chlore et de l'oxygène dans le produit gazeux que *H. Davy* produisit au moyen d'acide chlorhydrique étendu et de chlorate potassique, et qu'il appela euchlorine. Les essais que MM. *Davy*, *Gay-Lussac* et *Soubeiran* ont fait sur ce corps ont conduit à des résultats inexacts, parce qu'une partie du gaz se décompose et que le reste se mélange avec les produits de décomposition. M. *Millon* l'a condensé par le refroidissement, comme le précédent, et s'est débarrassé par ce moyen du chlore et de l'oxygène qui s'échappent. Le liquide obtenu par la condensation jouissait des mêmes propriétés que le précédent, de sorte qu'il était facile de les confondre et de croire qu'on n'avait affaire qu'à un seul corps; mais quand on le dissout dans l'eau et qu'on le sature par la potasse, on obtient 2 poids atomiques de chlorate potassique pour 1 poids atomique d'acide chloreux, ce qui en met la composition en évidence : ce rapport est, en outre, d'une grande importance théorique. Le corps qu'on désignait auparavant par oxyde chlorique, ainsi que les combinaisons correspondantes du nitrogène, de l'antimoine et d'autres, dans lesquelles 1 équivalent du radical est combiné avec 4 at. d'oxygène, rapport qui trouve sa place naturellement dans la série d'oxydation, pourrait bien avec raison être considéré comme un degré d'oxydation distinct, qui est décomposé en acide chloreux et en acide chlorique par la force de combinaison exercée par les alcalis; mais le dernier, qui serait composé d'après cela de 3 équivalents de chlore et de 13 atomes d'oxygène, sortirait tout-à-fait des rapports ordinaires des composés binaires formés d'un radical et d'oxygène, et montre que ces corps doivent avoir une autre composition, en même temps qu'il confirme pour le premier la composition analogue qui lui a été attribuée.

Acide chloreux $\dddot{\text{Cl}}$. Cet acide peut être obtenu au moyen d'acide chlorique qu'on met en contact avec de l'acide nitreux, de l'acide arsénieux, de l'acide tartrique, etc., etc., qui lui enlèvent 2 at. d'oxygène, et laissent $\dddot{\text{Cl}}$. Au lieu d'acide chlorique, on se sert, ainsi qu'il a été dit dans le

Rapport précédent, d'une dissolution de chlorate potassique dans l'acide nitrique. L'acide tartrique présente un avantage tout particulier, en ce qu'il produit le gaz acide chloreux avec une grande facilité, et que l'acide carbonique s'échappe à l'état de gaz, quand on condense le premier dans des tubes refroidis à — 18°. S'agit-il, au contraire, de recueillir l'acide chloreux à l'état gazeux, alors il faut employer l'acide arsénieux comme moyen de réduction, parce qu'on obtient le gaz en question à l'état de pureté.

M. *Millon* a observé que le zinc et le fer produisent aussi du gaz acide chloreux dans une dissolution de chlorate potassique dans l'acide nitrique, pourvu que la température ne s'élève pas au-dessus de + 24°; l'étain le produit entre + 40° et + 45°. L'oxydation du métal est beaucoup plus lente par la présence de chlorate potassique ; un acide nitrique, entre autres, qui dissout vivement le mercure, ne l'attaque plus du tout quand on y fait dissoudre du chlorate potassique. L'action de l'acide nitrique sur l'antimoine est presque totalement arrêtée de cette manière ; l'argent, le cuivre, le bismuth et le plomb se comportent de la même façon. Une foule de matières organiques, telles que le sucre, l'amidon, l'albumine, la fibrine, la graisse, les acides gras, le bois, les huiles essentielles, les résines, l'acide citrique, l'acide tartrique, etc., etc., produisent de l'acide chloreux avec l'acide nitrique et le chlorate potassique. L'acide oxalique, au contraire, ne produit que du chlorate d'acide chloreux. L'acide acétique ne produit aucune réaction, si ce n'est à une température élevée, où il dégage de l'acide carbonique et du chlore. L'alcool prend feu, et est lancé alentour avec une espèce d'explosion. L'acide nitrique, qu'on emploie dans ces expériences, doit être privé d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, qui occasionneraient facilement des explosions.

Bi-hyperchlorate d'acide chloreux, $\overset{\cdots}{Cl}\,\overset{\cdots\cdot}{Cl}^{2}$. Quand on expose du gaz acide chloreux sec, dans un flacon fermé, à l'action des rayons solaires, en ayant soin qu'il ne s'échauffe pas trop, il se décompose de telle manière que des cristaux distincts d'acide hyperchlorique se déposent sur les parois intérieures du flacon, tandis que ce dernier renferme du chlore gazeux et un peu d'oxygène. Mais si l'on place le flacon dans une cloche de verre qu'on remplit d'eau, dont on maintient la température à + 20°, et qu'on l'expose aux rayons solaires, particulièrement le matin, le gaz se condense, et coule sous forme d'un liquide brun-rouge le long des parois du flacon. Ce liquide est du bi-hyperchlorate d'acide chloreux; il ne se solidifie pas par le refroidissement, et n'explosionne pas par la chaleur, mais il en est décomposé; il répand des fumées si abondantes dans l'air humide, que quelques gouttes suffisent pour remplir une vaste salle de vapeurs qui ressemblent à des nuages; il a peu de stabilité, et se trans-

forme même dans l'obscurité en acide hyperchlorique et acide chloreux qui se décompose. Si on le sature immédiatement avec de la potasse, on obtient 2 poids atomiques d'hyperchlorate et 1 poids atomique de chlorite potassique, qu'on peut séparer du premier avec de l'alcool de 0,825.

EAU RÉGALE. — On croyait jusqu'à présent que l'eau régale dégage simultanément, par la décomposition réciproque de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, du chlore et de l'oxyde nitrique, et que le chlore agit comme dissolvant, ainsi que cela arrive quand on mélange l'acide chlorhydrique avec l'acide sélénique. M. *Baudrimont* (1) a cependant essayé de montrer que le chlore forme dans cette circonstance une combinaison chimique avec un degré d'oxydation inférieur du nitrogène, qui se compose de 1 at. d'acide nitreux et de 2 équivalents de chlore; il désigne cette combinaison par acide *chlorazotique*, et l'envisage comme de l'acide nitrique, dans lequel 2 atomes d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de chlore. Quand on mélange 2 parties d'acide nitrique concentré avec 3 parties d'acide chlorhydrique de force ordinaire, et qu'on maintient le mélange à + 86°, il se forme un gaz qui s'échappe en entraînant au commencement un peu d'acide chlorhydrique, et qui plus tard se dégage seul. On l'a recueilli dans plusieurs flacons secs successifs, après l'avoir fait passer préalablement à travers un tube en *U* entouré de glace, pour condenser l'eau et l'acide chlorhydrique.

Ce gaz est rouge; il ne rougit pas du papier de tournesol sec, mais il le décolore quand on l'y laisse pendant quelques heures; il rougit, au contraire, le papier de tournesol humide. 100 p. d'eau à 100° en dissolvent 39,28 p., ce qui équivaut à 121 volumes; la dissolution est rouge clair; la densité en est 1,1611, et elle se comporte à l'égard de l'or, du platine et des autres métaux, comme l'eau régale.

Quand on fait passer le gaz dans un tube entouré d'un mélange frigorifique, il se condense en un liquide rouge foncé, d'une couleur moins intense cependant que celle de l'acide hypochloreux; la densité en est 1,3677, et le point d'ébullition + 7°. La densité du gaz est 2,49; il renferme 12,6 p. 100 de nitrogène, 22,4 d'oxygène et 65,0 de chlore = $\dddot{\text{N}}\ \text{Cl}^2$. Ce genre de composition est peu ordinaire, et n'a d'autre correspondant que la combinaison de chlore et d'eau, à moins qu'on ne l'envisage comme étant $\dot{\text{N}} + 2\ \dot{\text{Cl}}$, c'est-à-dire du bi-hypochlorite nitreux, ou plutôt $3\ \dddot{\text{N}} + 2\ \text{N}\ \text{Cl}^3$.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — M. *Bineau* (2) a examiné les hydracides des corps halogènes. On sait que, lorsqu'on fait bouillir de l'acide chlorhy-

(1) L'Institut, n° 157, p. 399.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 257.

drique concentré, il produit une abondance de gaz, jusqu'à ce qu'enfin il distille avec l'eau, sans que le rapport de l'acide et de l'eau change. M. *Bineau* a trouvé qu'à cet état il a une densité de 1,101 à + 15°, et qu'il contient 20,17 p. 100 d'acide chlorhydrique, et 79,82 p. 100 d'eau = H Gl + 16 Ḣ. Il entre en ébullition à + 107°,5 dans un creuset de platine ouvert, sous une pression barométrique de 0m,75; dans une cornue avec du platine, il bout à 110°, et sans platine à 112°. La densité de sa vapeur est 0,695, et cette dernière est composée de 1 vol. de gaz acide chlorhydrique, et de 8 vol. de vapeur d'eau sans condensation.

Quand un acide concentré s'évapore à l'air libre, il s'échappe peu à peu du gaz acide chlorhydrique, jusqu'à ce que l'acide atteigne la densité de 1,128 à 14°, époque à laquelle il contient 25,2 p. 100 d'acide chlorhydrique et 74,8 p. 100 d'eau = H Gl + 12 Ḣ, et à laquelle il entre en ébullition à + 106°, en perdant du gaz acide chlorhydrique.

POIDS ATOMIQUE DU BROME. — Le poids atomique du brome a été déterminé par plusieurs chimistes. La difficulté qui se présente est de le dépouiller entièrement de chlore, ce qui est d'autant plus difficile que l'on ne connaît aucune preuve certaine de l'absence absolue du chlore. M. *Balard* obtint pour le poids de l'équivalent du brome 942,9, en précipitant du nitrate argentique par du bromure potassique. M. *Liebig*, en opérant d'une manière analogue, trouva 941. En 1828, j'ai essayé de déterminer par une autre méthode le poids équivalent de ce corps. Je lavai le brome à plusieurs reprises avec de l'eau pour en extraire le chlorure bromique, qui est plus soluble, puis je le fis dissoudre dans de l'ammoniaque caustique, et évaporai de manière à obtenir du bromure ammonique neutre, que je précipitai par du nitrate argentique, en ayant soin de séparer par le filtre le premier précipité pour enlever ainsi les traces de chlore qui pouvaient y rester. Cela posé, je convertis une quantité pesée de bromure argentique en chlorure argentique, en l'échauffant dans un courant de chlore sec, et en prenant toutes les précautions nécessaires. J'obtins de cette manière 978,306 pour le poids équivalent du brome.

M. *Marignac* (1) a fait, depuis lors, de nouvelles expériences sur ce sujet, et est arrivé à un résultat très différent du mien, mais probablement plus exact, ayant opéré sur des combinaisons de brome entièrement dépourvues de chlore. Il se procurait du bromate potassique en traitant à la fois du brome et du chlore par de la potasse, et purifiait ce sel par des cristallisations réitérées. A la première et à la seconde, il obtint des traces de chlorate et aussi d'iodate potassique. Le sel qui provenait de la troisième, quatrième et cinquième cristallisation était d'une pureté parfaite, et donna, dans toutes les expériences, les mêmes résultats.

(1) Bibl. univ. de Genève, XLVI, 357.

Au moyen de ce sel, il a préparé du bromure potassique par la fusion au rouge, et a fait trois séries d'expériences :

1° Faire dissoudre un poids donné d'argent dans de l'acide nitrique, précipiter par du bromure potassique, et peser le bromure argentique obtenu, après l'avoir séché à 200° ou fondu à une température supérieure. 100 p. d'argent ont donné, dans trois expériences, 174,072, 174,055 et 174,066 de bromure argentique, en moyenne 174,065 : d'où l'on calcule pour le poids équivalent du brome dans l'air, 999,147, et dans le vide 999,3.

2° Déterminer la quantité de bromure potassique nécessaire pour précipiter 100 parties d'argent dissous. La moyenne de sept expériences était 110,306, le maximum 110,34, et le minimum 110,28. Poids équivalent dans le vide, 999,60.

3° Chauffer au rouge du bromate potassique, et déterminer la quantité du bromure potassique qui en résulte. La moyenne de quatre expériences a conduit pour 100 p. de bromate potassique à 71,277 p. de bromure potassique ; le maximum était 71,35, et le minimum 71,26. Poids équivalent, 999,98, au lieu duquel il croit pouvoir admettre 1000 exactement, bien que la moyenne dans le vide soit 999,627.

Acide bromhydrique. — L'acide bromhydrique, selon M. ***Bineau***, se comporte exactement comme l'acide chlorhydrique (voy. plus haut), mais il contient des proportions d'eau différentes. L'acide bromhydrique, qui distille sans altération, s'obtient au moyen d'un acide plus faible dont on sépare l'eau par la distillation, ou par un acide plus fort, en chassant le gaz de l'acide. Il contient 46,83 p. 100 d'acide et 53,17 p. 100 d'eau $= 10\dot{H}$. Il a une densité de 1,486 à + 20°, et bout à + 126° sous une pression de 0m,75. La densité de la vapeur en est 0,975, et celle-ci contient 1 vol. d'acide et 10 vol. d'eau sans condensation.

Exposé sous une cloche avec de l'acide sulfurique et de l'hydrate potassique, il perd de l'eau jusqu'à ce qu'il reste une combinaison de 49,46 p. 100 d'acide et 50,55 p. 100 d'eau $= HBr + 9\dot{H}$.

L'acide bromhydrique dissout tellement de brome, que la dissolution devient aussi foncée que le brome lui-même. La majeure partie n'est cependant qu'à l'état de dissolution, et en est précipitée par l'eau. Quand l'eau ne produit plus de précipité, il reste un acide jaune, dans lequel l'acide bromhydrique est combiné avec 3 équivalents de brome $= HBr^4$.

Poids équivalent de l'iode. — M. *Marignac* (1) a examiné le poids équivalent de l'iode en procédant comme pour le chlore et le brome. Il a trouvé pour la moyenne de cinq expériences que 100 p. d'argent dis-

(1) Bibl. univ. de Genève, XLVI, 367.

sous sont précipitées par 153,74 p. d'iodure potassique. Le maximum était 153,79 et le minimum 153,65. Poids équivalent dans le vide, 1585,61.

100 p. d'argent ont produit 217,511 p. d'iodure argentique (moyenne de trois expériences) ; le maximum était 217,54 et le minimum 217,50. Poids équivalent dans le vide, 1585,54. Celui qui était admis auparavant est 1579,5.

M. *Millon* (1), pour déterminer le poids atomique de l'iode plus exactement, a recherché combien d'oxygène produisent l'iodate potassique et l'iodate argentique.

100 p. de sel potassique ont donné 22,46, 22,47 et 22,49 parties de gaz oxygène, en moyenne 22,173. En calculant, d'après cela, le poids équivalent de l'iode, en se servant de l'ancien poids atomique du potassium, on obtient 1579,95, et avec le nouveau de M. *Marignac*, on arrive à 1580,93.

100 p. d'iodate argentique, séché pendant longtemps à + 200°, ont donné 17,03, 17,05 et 17,06 p. d'oxygène, en moyenne 17,0467. En calculant le poids équivalent de l'iode d'après ces résultats et l'ancien poids atomique de l'argent, on obtient 1568,133, et avec le nouveau 1570,73.

Purification de l'iode. — M. *Millon* (2) a publié un travail sur l'acide iodique. Quand l'iode est assez pur pour se dissoudre dans l'alcool sans résidu, et se sublimer sans résidu, il contient cependant souvent de l'iodure ferrique, qu'on ne peut pas découvrir de cette manière. Mais si on le fait bouillir dans de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique étendus, l'iodure se dissout, quoique imparfaitement, et l'on peut y découvrir la présence du fer. Pour se procurer de l'iode parfaitement pur, on n'a qu'à dissoudre de l'iodure potassique dans de l'eau, y faire passer un courant de chlore, jusqu'à ce que l'iode se soit redissous, et mélanger la dissolution avec au moins trois fois la quantité d'iodure potassique employée auparavant. L'iode se précipite, et il ne reste qu'à le laver et le sécher.

Pour les expériences que nous allons décrire, on s'est servi d'iode purifié de cette manière.

Acide iodique. — M. *Millon* a répété toutes les méthodes qui ont été proposées pour préparer l'acide iodique, et a trouvé que la suivante est la meilleure : on introduit dans un ballon de grandeur convenable 80 gr. d'iode, 75 gr. de chlorate potassique, 1 gr. d'acide nitrique et 400 gr. d'eau ; l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, et on retire le mélange du feu dès qu'il commence à dégager du chlore. L'iode, traité ainsi, n'exige qu'un petit nombre de minutes pour s'oxyder. L'on ajoute ensuite

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 407.
(2) Ibid., 400.

à la liqueur une dissolution de 90 gr. de nitrate barytique ou d'une quantité correspondante de chlorure barytique, et l'on ne tarde pas à obtenir un précipité abondant d'iodate barytique, qu'on lave une couple de fois par décantation, puis qu'on fait bouillir pendant une demi-heure avec 40 gr. d'acide sulfurique et 150 gr. d'eau; on jette le tout sur un filtre, on évapore la liqueur, et l'on obtient l'acide iodique cristallisé par le refroidissement. L'acide ainsi obtenu, qui cristallise dans une eau-mère qui renferme de l'acide sulfurique, n'est pas parfaitement privé de ce dernier; de sorte qu'il faut le redissoudre dans de l'eau bouillante et le faire bouillir avec un peu d'iodate barytique, qui, d'après la méthode citée plus haut, contient toujours des traces de nitrate ou de chlorure barytique, dont l'acide est mis en liberté dans la liqueur. Lorsqu'il est débarrassé d'acide sulfurique, on le filtre, on l'évapore à siccité, on le réduit en poudre et on l'expose pendant quelques heures à une température qui ne le décompose pas, ou bien tant qu'il dégage des vapeurs acides. Quand on redissout l'acide pour le faire cristalliser, il ne donne que des croûtes cristallines confuses, au lieu des grands cristaux bien déterminés qu'il produisait auparavant dans une eau-mère, qui contenait de l'acide sulfurique. Si l'on fait refroidir l'acide évaporé à consistance sirupeuse, à une température comprise entre + 10° et 35°, il se précipite sous forme d'une poudre blanche éclatante, d'une pesanteur extraordinaire. Cette poudre, ainsi que les cristaux distincts, renferme 1 atome d'eau, que l'on peut chasser à une température qui ne décompose pas l'acide; cette eau équivaut à 5,13 p. 100 $= \dot{\text{H}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}$, et l'acide qui reste est anhydre. M. *Rammelsberg* concluait de ces expériences, mentionnées dans le Rapport 1840, p. 36, que l'acide cristallisé est anhydre; mais il est probable que c'est une erreur. A 130°, ou bien plus lentement dans de l'air sec et chaud en été, il perd les $\frac{2}{3}$ de l'eau qu'il contient, et laisse $\dot{\text{H}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}^3$, et le dernier tiers ne quitte l'acide qu'à 170°.

Lorsqu'on dissout l'acide anhydre ou cristallisé dans de l'alcool, qui n'est pas absolu, et que l'on y verse goutte à goutte un peu d'acide sulfurique en ayant soin que le mélange ne s'échauffe pas trop, on obtient par le refroidissement des écailles cristallines blanches et brillantes, qui sont $\dot{\text{H}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}^3$. L'alcool anhydre avec $\dot{\text{H}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}$ donne également lieu à cette combinaison sans qu'il se dissolve de l'acide iodique.

M. *Grosourdy* (1) prépare l'acide iodique en mettant de l'iode lévigé en suspension dans du chlorure barytique et en y faisant passer un courant de chlore, jusqu'à ce que tout l'iode soit transformé en iodate barytique, qu'il décompose ensuite par l'acide sulfurique.

(1) Journ. de Chim. méd., IX, 373.

M. *Lassaigne* (1) fait digérer une dissolution de nitrate argentique avec un petit excès d'iode, qui donne naissance à de l'acide nitrique libre, de l'iodure argentique et de l'acide iodique ; on sépare l'iodure argentique par le filtre, on évapore la dissolution acide à siccité et l'on chasse l'acide nitrique au moyen d'une chaleur convenable ; le résidu est l'acide iodique anhydre. Cette méthode, qui consiste à oxyder l'iode avec un corps qui contient aussi peu d'oxygène que l'oxyde argentique, ne paraît pas devoir être avantageuse.

M. *Herberger* (2) a fait une comparaison des avantages pratiques que peuvent offrir les différentes méthodes qui ont été proposées pour préparer l'acide iodique, et s'est décidé en faveur de celle qui consiste à préparer de l'iodate potassique et à décomposer ce dernier par l'acide sulfurique.

ACIDE IODHYDRIQUE. — M. *Bineau* (3) a aussi examiné l'acide iodhydrique, à l'occasion de ses recherches sur les acides chlorhydrique et bromhydrique dont il a été question plus haut.

L'acide iodhydrique liquide qui distille sans altération, contient 56,26 p. 100 d'acide et 43,74 d'eau, $\bar{H}\,\bar{I} + 11\,\dot{\bar{H}}$. La pesanteur spécifique en est 1,70 à + 15° et le point d'ébullition + 128°. Il passe dans un exsiccateur par les mêmes degrés de concentration, pourvu que ce dernier renferme un gaz dépourvu d'oxygène, qui ne détermine pas l'oxydation de l'hydrogène.

L'acide iodhydrique dissout de l'iode et donne lieu à une combinaison de la forme $\bar{H}\,\bar{I}^5$, qui à l'état concentré est combinée avec 9 atomes d'eau, c'est-à-dire 17,83 p. 100 d'acide iodhydrique, 70,81 d'iode et 11,36 d'eau. Elle est brun-rouge foncé, fume faiblement à l'air ; pes. sp. 3,004 à + 13°, et bout à + 142° en se décomposant et laissant un résidu d'iode. L'eau en précipite les $\frac{3}{5}$ de l'iode et laisse en dissolution la combinaison brune, $\bar{H}\,\bar{I}^2$, connue auparavant.

ACIDE FLUORHYDRIQUE. — M. *Bineau* a trouvé que l'acide fluorhydrique mélangé avec de l'eau se concentre par la distillation jusqu'à ce qu'il arrive à la combinaison formée de 35,37 p. 100 d'acide fluorhydrique et 64,63 p. 100 d'eau, $\bar{H}\,\bar{F} + 4\,\dot{\bar{H}}$. La densité en est environ 1,15, c'est-à-dire plus forte que celle de l'acide anhydre ; il entre en ébullition à + 120°.

COMBUSTION DU CHARBON, GAZ DE HAUTS FOURNEAUX. — MM. *Scheerer* et *Langebeck* (4) ont examiné les gaz de hauts fourneaux de Norwége, particulièrement ceux de l'usine de fer de Bærum à $1\frac{3}{4}$ lieue norwé-

(1) Journ. de Chim. méd., IX, 508.
(2) Jahrbuch für practische Pharmacie von Herberger und Winker, VI, 93.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 266.
(4) Pogg. Ann., LIX, 489.

gienne de Christiania, et la différence de composition qu'ils présentent d'après la hauteur dans le haut fourneau.

Les résultats de leurs expériences, qui sont aussi nombreuses qu'elles paraissent être exactes, se trouvent réunis dans le tableau qui suit :

ÉLÉMENTS SUR 100 PARTIES.	NOMBRE DE PIEDS AU-DESSUS DU MOULE.					
	23	20,5	18	15,5	13	10
Nitrogène	64,43	62,65	63,20	64,28	66,12	64,97
Acide carbonique. . .	22,20	18,21	12,45	4,27	8,50	5,69
Oxyde carbonique. . .	8,04	15,33	18,57	29,17	20,28	26,38
Hydrogène carboné CH^2	3,87	1,28	1,27	1,23	1,18	0,00
Hydrogène.	1,46	2,53	4,51	1,05	3,92	2,96
Gaz combustibles. . .	13,37	19,14	24,35	31,46	25,38	29,34
Oxygène employé. . .	12,48	11,50	14,09	17,58	14,47	14,68

INFLUENCE DE L'AIR CHAUD DANS LES HAUTS FOURNEAUX. — M. *Scheerer* (1) a cherché à rendre compte de l'effet produit par l'air chaud dans les hauts fourneaux. Par des calculs, fondés sur ses propres expériences et sur celles d'autres chimistes, il a été conduit à un résultat qui indiquerait que la plus haute température que le charbon puisse produire en brûlant dans l'air est de 2571°, qui est celle à laquelle le platine fond. Cette température a son siége au milieu de l'espace sur lequel les souffleries agissent, et va en diminuant vers l'extérieur, de sorte qu'il se forme un espace de fusion dont le centre est à 2571° et dont le contour est à 1550°. Quand on fait usage d'air chaud, la température du centre ne change pas, mais la partie chauffée à 2571° prend plus d'extension. Le contour, qui était à 1550° en faisant usage d'air froid, acquiert une température qui est plus élevée d'un nombre de degrés égal à la différence entre la température de l'air chaud insufflé et celle de l'air ordinaire, de sorte que si la température de l'air chaud est 280°, celle du contour sera 1830°; est-elle de 300°, celle de ce dernier sera 1850°; d'où l'on voit que la limite de la chaleur de fusion s'éloigne du centre. Ainsi l'influence qu'exerce l'air chaud est d'agrandir l'espace de fusion, qui en particulier est deux fois plus considérable avec de l'air à 300° qu'avec de l'air à 0°.

NITRURE BORIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 53, j'ai mentionné quelques combinaisons découvertes par M. *Balmain*, qui paraissent contenir du nitrure borique. Il vient de découvrir maintenant le nitrure bo-

(1) Pogg. Ann., LIX, 508.

rique à l'état isolé (1). On peut l'obtenir de plusieurs manières: 1° En chauffant fortement, dans un creuset brasqué, un mélange de 7 p. d'acide borique anhydre et de 9 p. de mellan tous deux bien pulvérisés. Dès que le creuset est suffisamment refroidi pour qu'on puisse le manier, on en sort la masse blanche pulvérulente et cohérente, et on l'introduit immédiatement dans un flacon sec qu'on bouche hermétiquement. 2° En traitant de la même manière 7 p. d'acide borique anhydre, 58 p. de cyanure mercurique et 5 p. de soufre, et 3° en mélangeant le précipité jaune, que le chlore produit dans une dissolution de rhodanure potassique, avec de l'acide borique anhydre et traitant le mélange comme plus haut. M. *Balmain* propose d'appeler le nouveau corps *æthogène* (de Αἴθων, lumineux) et les combinaisons qu'il forme des *æthonides ;* son intention est de lui donner une dénomination analogue au cyanogène; mais celle de nitrure borique ne serait-elle pas pour le moment à la fois plus scientifique et plus en harmonie avec notre nomenclature?

Le nitrure borique est une poudre blanche, légère comme la magnésie et inaltérable au feu à l'abri du contact de l'air; dans la flamme du chalumeau elle prend feu et brûle avec une flamme verte, mais sans phosphorescence. Elle attire facilement l'humidité de l'air et dégage ensuite de l'ammoniaque quand on la chauffe. Le chlore gazeux ni l'iode ne l'attaquent à la température ordinaire. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle la rend légèrement ammoniacale. Par l'ébullition avec l'hydrate potassique elle dégage de l'ammoniaque, et l'acide borique se dissout. L'acide nitrique et l'acide sulfurique la convertissent en acide borique, avec dégagement de gaz. Elle détone quand on la chauffe avec du chlorate ou du nitrate potassique. Chauffée en vase clos avec du potassium ou avec du zinc, elle forme avec ces métaux des *æthonides.* Le rapport atomique des éléments n'a pas encore été déterminé; mais si le fait est exact que l'hydrate potassique la décompose en ammoniaque et acide borique, sans produits accessoires, elle doit être formée de B Ɲ.

OZÔNE. — Quelques mémoires ont paru relativement au corps hypothétique, l'ozône, auquel est due l'odeur forte et caractéristique que le courant électrique engendre dans certains liquides, ainsi que dans l'atmosphère. M. *De la Rive* (2) a cherché à montrer que cette odeur est due à des métaux que le courant électrique volatilise et qui s'oxydent dans l'air, de sorte que, lorsque l'odeur électrique s'échappe d'une pointe de bois fixée sur le conducteur d'une machine électrique, c'est le métal du conducteur qui est entraîné par le courant par-dessus la pointe de bois, et qui se volatilise ensuite dans l'air. M. *Schœnbein* (3) a publié un long mé-

(1) Phil. Mag., XXII, 467; XXIII, 71.
(2) Archives de l'électricité, III, 308.
(3) Pogg. Ann. LIX, 240.

moire pour réfuter cette explication, qui en elle-même n'est pas très satisfaisante sur la cause de l'odeur; mais je dois renvoyer pour les détails au mémoire original qui n'a augmenté en rien du tout nos connaissances à cet égard.

PRÉPARATION DU CYANOGÈNE. — M. *Kemp* (1) a indiqué une méthode peu dispendieuse pour préparer le cyanogène, qui consiste à mélanger 6 p. de cyanure ferroso-potassique anhydre avec 9 p. de chlorure mercurique, l'un et l'autre en poudre très fine, et de chauffer le mélange dans une cornue de verre, munie d'un tube de dégagement, jusqu'à ce que le cyanogène se dégage et que le mercure distille; il reste ensuite dans la cornue un mélange de cyanure ferreux et de chlorure potassique. Je ferai observer que le résidu peut difficilement contenir du cyanure ferreux ou du bleu de Prusse, sans carbure de fer, d'où il résulte que le cyanogène qui se dégage doit entraîner du nitrogène. Il vaudrait mieux, bien que ce soit un peu plus cher, employer du cyanure potassique pur et du chlorure mercurique, si l'on veut obtenir du cyanogène pur.

PRÉPARATION DU PARACYANOGÈNE. — M. *Spencer* (2) a fait connaître la méthode suivante pour préparer le paracyanogène par voie humide. On se procure une dissolution aqueuse de cyanure potassique de 1.2 D., puis on y fait passer un courant de chlore, qui lui communique d'abord une belle couleur rouge et ensuite une couleur rouge écarlate foncé. La liqueur s'échauffe jusqu'à 85° à 88°, et quand elle a suffisamment absorbé de chlore, elle répand une fumée épaisse et blanche de vapeurs ammoniacales qui forment des nuages de sel ammoniac avec le chlore. On interrompt alors le courant de chlore et l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant quelques heures; le paracyanogène se dépose peu à peu en grande abondance; il a une couleur noire, et la liqueur, qui a une belle couleur écarlate, peut produire encore un peu de paracyanogène, si on la soumet de nouveau à un courant de chlore. On fait ensuite égoutter la liqueur, on presse légèrement, pour exprimer l'eau-mère, puis on lave le précipité une couple de fois avec de l'eau à 0° et on le presse de nouveau. Il ne faut pas prolonger trop les lavages, parce qu'il est un peu soluble dans l'eau.

Le brome et l'iode produisent aussi du paracyanogène.

ACIDE CYANIQUE AVEC ACIDE CHLORHYDRIQUE. — M. *Wœhler* (3) a obtenu une combinaison d'acide cyanique et d'acide chlorhydrique. Il la prépare en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique sec dans un long tube rempli de cyanate potassique, qui s'échauffe fortement et

(1) Phil. Mag., XXIII, 179.
(2) L'Institut, n° 509, p. 342.
(3) Ann. der Pharm., XLV, 357.

qui dégage un liquide incolore qu'on peut conserver quelque temps dans un vase fermé hermétiquement, sans qu'il se décompose. Après l'opération il reste dans le tube du cyanure potassique, mélangé avec une petite quantité du corps insoluble que produit l'acide cyanique par une transmutation de ses éléments (cyamélide de M. *Liebig*), et qui constitue le résidu quand on dissout le sel dans l'eau. Le cyanate argentique et l'acide chlorhydrique gazeux donnent également lieu à cette combinaison liquide. Cette dernière est incolore et fume fortement à l'air en répandant à la fois l'odeur de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanique. Dans l'air humide, ou quand on souffle dessus, elle se décompose avec effervescence en dégageant de l'acide carbonique et laissant du sel ammoniac comme résidu. Elle se décompose de la même manière au contact de l'eau, en s'y dissolvant. L'alcool la décompose en éther cyanurique et acide chlorhydrique et s'échauffe considérablement. Quand on la chauffe seule, elle dégage de l'acide chlorhydrique et laisse un résidu de cyamélide, circonstance qui explique pourquoi on ne peut pas obtenir ce corps en faisant passer l'acide chlorhydrique sur le cyanate chauffé artificiellement ou quand on ne prévient pas une trop grande élévation de température pendant l'action de l'acide chlorhydrique. Abandonnée à elle-même à la température ordinaire de l'air, elle éprouve une transmutation de ses éléments et se convertit en une masse solide, qui est un mélange de sel ammoniac et de cyamélide, tandis qu'elle dégage de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

Les analyses de M. *Wœhler* s'accordent parfaitement avec l'idée que cette combinaison est formée de 1 équivalent d'acide chlorhydrique et 1 at. d'acide cyanique hydraté $= \overline{\mathrm{H}}\,\overline{\mathrm{Cl}} + \dot{\mathrm{H}}\,\dot{\overline{\mathrm{Cy}}}$; composition qui est en outre confirmée par la décomposition spontanée qu'elle éprouve et celle qui a lieu aux dépens de l'eau. M. *Wœhler* a cependant hésité à admettre définitivement cette composition, tant que d'autres combinaisons du même genre ne viennent pas confirmer ce genre de composition. Mais l'on connaît actuellement des combinaisons de ce genre : telles sont la combinaison d'acide sulfurique anhydre ou d'acide chromique avec le chlorure potassique, d'un sel haloïde et d'un oxysel et celle de surfluoride borique avec l'acide borique hydraté, de sorte que de ce point de vue l'admission de la combinaison en question n'offre pas de difficulté. Le rapport des éléments permettrait de l'envisager comme étant formée de $\overline{\mathrm{Cy}}\,\overline{\mathrm{Cl}} + 2\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$, mais les produits de décomposition auxquels elle donne lieu ne sont pas ceux du chloride cyanique.

Le cyanure argentique donne avec l'hydrogène sulfuré de l'hydrogène sulfuré et de la cyamélide.

Acide fulminique. — D'après les dangereuses et belles analyses de

MM. *Gay-Lussac* et *Liebig* dans l'année 1823, on sait que le fulminate mercurique a conduit à envisager cet acide comme une modification isomérique de l'acide cyanique, parce que la composition de ses sels s'exprime par la même formule que les cyanates correspondants. Les fulminates (1) possèdent cependant deux propriétés qui prouvent une différence essentielle dans la composition de ces deux genres de sels; savoir, l'explosion violente que produisent les premiers sous l'influence d'une légère chaleur, et la circonstance que les alcalis ne peuvent précipiter que la moitié de l'oxyde métallique qui constitue la base des fulminates; si le sel contient de l'oxyde argentique ou de l'oxyde mercureux, ce n'est également que la moitié du métal qui est précipitée par le chlorure potassique ou par le chlorure sodique. Il existe bien des sels qui ont une telle disposition à former des sels solubles, qu'ils résistent à l'affinité des bases ou des acides plus puissants: tels sont les dithyonites à base alcaline, qui, même avec un excès de base, dissolvent le chlorure et l'iodure argentique, de sorte que cette circonstance seule ne prouverait rien; mais quand on décompose le sel argentique exactement avec du chlorure potassique, et qu'on sépare le chlorure argentique, on obtient, dans la dissolution, des cristaux d'un sel qui est $\dot{A}g\,\dot{G}y + \dot{K}\,\dot{G}y$, d'après l'opinion en vigueur sur la constitution de ces sels, mais qui ne le cède en rien, quant à la facilité ou la violence de l'explosion, au sel argentique simple. Il paraîtrait, d'après cela, que la propriété fulminante doit être due à une autre cause qu'à la combustion instantanée aux dépens de l'oxygène de l'oxyde métallique, car, dans ce dernier cas, la force fulminante du sel potassique devrait être considérablement atténuée, puisque l'acide ne peut pas brûler aux dépens de l'oxygène de la potasse. Le corps fulminant, dans le sel potassique, ne peut donc pas être $\dot{A}g\,\dot{G}y$. »

Depuis que nous avons appris à connaître des combinaisons de métaux et de nitrogène, qui, à la façon du chlorure de nitrogène, du bromure de nitrogène et de l'iodure de nitrogène, se scindent instantanément, avec production de lumière et de bruit, en mettant leurs éléments en liberté, sous l'influence d'une température élevée, d'un choc ou du frottement, il est tout naturel de penser que ces sels puissent contenir un nitrure métallique, qui est la cause de la détonation. Cette opinion est confirmée, jusqu'à un certain point, par la découverte bien connue de M. *Mitscherlich*, que le nitrure de mercure peut être obtenu à l'état de combinaison avec le chlorure et le bromure mercurique, ce qui prouve que les nitrures métalliques peuvent former des combinaisons chimiques avec d'autres corps. Ainsi, en supposant que l'acide fulminique soit un acide copulé, dont la copule est un nitrure métallique, cette opinion explique à la fois pourquoi

(1) Ofversigt af K. V. Akad. Forhandlingar, 1844, n° 2, p. 17.

; sel explosionne, que la base soit décomposable ou non, et pourquoi les lcalis ne peuvent précipiter, dans les fulminates métalliques, que la moitié u métal à l'état d'oxyde; car ce n'est que cette partie qui fonctionne omme base, et qui est combinée à l'acide copulé. Quant au nitrure métallique qui y est contenu, il est vrai que, jusqu'à présent, nous ne connaissons que ceux qui résultent de la réduction des oxydes par l'ammoniaque, et qui, par suite de la manière dont on les produit, se composent le 1 équivalent de nitrogène et de 3 atomes de métal. Il est clair que si ce sont ceux de cette catégorie qui se forment le plus facilement, cela n'entraîne pas que ce soient les seuls qui puissent exister, et l'on doit pouvoir, par d'autres moyens, produire des composés qui présentent d'autres proportions. La violence de l'explosion semblerait indiquer que la copule ou le nitrure métallique, dans les fulminates, renferment une plus forte proportion de nitrogène, peut-être un même nombre d'équivalents. En prenant pour base des calculs (1) les analyses de MM. *Gay-Lussac* et *Liebig*, nous devrons doubler le poids atomique de l'acide fulminique, et nous obtiendrons, pour l'acide hydraté, la formule $Ag\,N + C^4 N^2 O^3 + \dot{H}$. Nous savons que Ag, dans la copule, peut être remplacé par Hg et Zn, et que l'eau, lorsqu'il se forme un sel, peut être remplacée par des alcalis, des terres et des oxydes métalliques.

Je ne puis attacher à cette exposition que l'importance d'une *simple hypothèse;* mais comme l'ancienne opinion, fondée sur la même analyse, ne peut guère être autre chose, puisque nous ne pouvons pas acquérir une certitude complète à l'égard du groupement des atomes, elle mérite au moins d'être mise en parallèle avec l'ancienne, car elle explique d'une manière satisfaisante des circonstances relatives aux fulminates, dont l'ancienne ne rend point compte.

Selon la nouvelle hypothèse, nous possédons des acides fulminiques avec trois nitrures métalliques différents, l'argent, le mercure et le zinc; on pourrait les désigner par *acide argentico-mercurico* ou *zincico-fulminique.*

ACIDE RHODANHYDRIQUE. — On continue à débattre la question qui consiste à savoir si la formule des rhodanures doit être $R + C^2 N^2 S^2$ ou $\dot{R}\,S + C^2 N^2 S^2$, c. a. d. $\acute{R}\,\acute{C}y$, et, à dire vrai, elle n'est pas facile à résoudre.

M. *Vœlckel* (2) a essayé de défendre l'opinion qui suppose que l'acide rhodanhydrique est formé de sulfide hydrique et de sulfure cyanique, et que, dans les rhodanures, l'hydrogène est remplacé par un métal. Il a cité

(1) Je dois rappeler à cette occasion que M. *Edmond Davy*, qui a analysé ces sels après ces chimistes, y a constamment trouvé de l'hydrogène.

(2) Pogg. An., LVIII, 135.

plusieurs expériences en faveur de cette opinion et fait remarquer, entre autres, que, bien que les rhodanures mercurique et argentique se laissent décomposer par l'hydrogène sulfuré, parce que l'affinité de ce dernier surmonte celle des sulfures pour des métaux moins électro-positifs, les rhodanures des métaux plus électro-positifs se comportent, au contraire, d'une manière différente; tels sont le cuivre et le plomb, dont les oxysels sont décomposés avec la plus grande facilité par l'hydrogène sulfuré, et dont les rhodanures, en suspension dans l'eau, ne sont décomposés par l'hydrogène sulfuré que jusqu'à un certain point, parce que, dès que la liqueur contient un certain excès d'acide rhodanhydrique, le sel ne se décompose plus; et si l'on décante l'eau acide et qu'on en ajoute de la nouvelle, la décomposition recommence et dure jusqu'à ce que celle-ci redevienne acide. Je passerai sous silence d'autres expériences et les conséquences qu'il en déduit, parce que la solution du problème à l'égard des deux opinions est devenue encore plus incertaine depuis que M. *Bunsen* a décrit les sulfocacodylates, dont les propriétés extérieures ne présentent pas une grande analogie avec les sels des sulfides inorganiques, et l'on peut en dire autant des sels d'un sulfide cyanique.

Mais partons d'un autre point de vue. Si l'acide rhodanhydrique était une combinaison double de sulfure cyanique et de sulfide hydrique, c.-à.-d. si la position relative des atomes d'hydrogène et de soufre était telle qu'elle correspondît avec la position que prennent les atomes dans une combinaison entre les deux sulfides, il en résulterait que les caractères chimiques qui distinguent la présence du sulfide hydrique, et qui sont propres à ces combinaisons dans cette circonstance, seraient mis en évidence; savoir, l'odeur du sulfide hydrique et la facilité avec laquelle il est mis en liberté. Tout ceci n'est point applicable à l'acide rhodanhydrique; il a une saveur acide pure, et, à l'état concentré, il a également une odeur acide pure, qui rappelle un peu l'acide acétique faible. Pas la moindre trace de sulfide hydrique ne se fait remarquer; mais, en revanche, on peut observer tout ce qui peut avoir lieu avec l'hydracide d'un corps halogène.

Si maintenant nous jetons les yeux sur le rhodanure ferrique, dont la belle couleur rouge foncé a été la cause du nom de rhodanogène, nous trouvons que 2 atomes de fer avec 3 équivalents d'un corps halogène et 3 atomes d'oxygène, dans tous les oxysels correspondants, donnent des combinaisons rouges, même le rhodanure ferrique soluble dans l'eau est rouge, tandis que les deux classes des sulfosels du fer sont noirs ou verts à l'état de dissolution, même le sulfide ferrique soluble dans l'eau est de cette couleur. Or, si le rhodanure ferrique correspondait réellement à $\overset{'''}{Fe}\,\overset{'}{Cy}^3$, sa dissolution devrait nécessairement être verte et non rouge. Ces considérations sont assez évidentes pour ne pas être méconnues.

Quant à ce qui concerne l'expérience de M. *Vœlckel*, mentionnée plus

haut, il en tire une conséquence qui n'est pas exacte. L'hydrogène sulfuré, dit-il, décompose le rhodanure argentique, parce qu'il a une plus grande affinité pour le sulfure cyanique que le sulfure argentique; mais l'hydrogène sulfuré ne décompose que partiellement le rhodanure plombique, parce que le sulfide hydrique n'est pas assez puissant pour séparer entièrement le sulfure plombique, qui, à une certaine époque, lui fait équilibre. Il ne faut pas perdre de vue que le sulfure argentique est une des sulfobases les plus fortes, plus forte, en particulier, que les autres sulfobases métalliques proprement dites, et qui ne peut dans aucun cas être chassée par voie humide par un sulfure aussi peu électropositif que le sulfide hydrique. Ainsi, l'argument que M. *Vœlckel* met en avant est une preuve contre l'opinion qu'il veut défendre. Quant aux réactions obtenues avec les sels cuivriques et plombiques, elles ne sont pas seules de leur espèce. L'oxalate plombique, par exemple, n'est décomposé que partiellement par l'hydrogène sulfuré, si l'on n'a pas soin de changer une ou deux fois l'eau acide contre de la nouvelle.

MELLAN.—M. *Vœlckel*, dans ce même Mémoire, émet l'opinion que le corps que M. *Liebig* nous a appris à connaître sous le nom de mellon (et qui depuis a été changé contre celui de mellan) est un corps dont la composition varie suivant le mode de préparation, qui n'est pas composé de $C^6 N^8$, mais qui contient une quantité variable de carbone et toujours de l'hydrogène. M. *Vœlckel* cite sept analyses, dans lesquelles il obtint, entre 31,63 et 37,02 p. 100 de carbone, tandis que le mellan, d'après la formule de M. *Liebig*, en contient 39,12 p. 100; il a obtenu, en outre, toujours, entre 1,42 et 2,09 p. 100 d'hydrogène. M. *Vœlckel* se propose de poursuivre ses investigations, dans le but de montrer que la composition de ce corps ne s'accorde pas avec les opinions théoriques qu'on a sur le mellan.

NOUVELLE COMBINAISON DE CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE ET LE SOUFRE. — M. *Zeise* (1) obtint, il y a longtemps, une matière incolore particulière, en traitant par un acide un mélange d'un sel ferrique et de sulfurénate ammonique (d'après l'ancienne dénomination sulfocyanhydrate ammonique); il se forme un précipité blanc, qui est la matière en question, et qu'il n'étudia pas plus particulièrement. Il vient de combler cette lacune, et a trouvé une autre méthode pour la préparer, qui la fournit à un plus grand degré de pureté. On dissout 1 partie de sulfurénate ammonique dans 6 p. d'eau, et on y ajoute de l'eau de chlore par petites portions, en agitant fortement, jusqu'à ce qu'il se soit formé une abondance de flocons blancs, brillants et cristallins; mais il faut avoir soin de ne pas décomposer tout le sel ammonique. Si l'on veut avoir un pro-

(1) Journ. für pr. Chemie, XXX, 292.

duit très pur, l'on ne doit décomposer que la moitié du sel environ, puis filtrer. Après cela, on peut en décomposer une nouvelle quantité ; mais on est moins sûr qu'elle ne soit pas souillée de soufre libre, parce que le chlore libre décompose le précipité. Quand la dissolution est plus étendue, le précipité ne paraît pas tout de suite.

On lave le précipité à l'eau froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne colorent plus les sels ferriques en rouge et ne rougissent plus le tournesol ; puis on le sèche dans le vide. Il ne faut pas trop prolonger les lavages, parce qu'il n'est pas tout-à-fait insoluble dans l'eau.

Ce corps, à l'état de pureté parfaite, est incolore et inodore. Quand il est mélangé avec du soufre, il est jaunâtre ; il prend une odeur d'hydrogène sulfuré quand on le conserve longtemps.

Soumis à la distillation sèche, il commence à se décomposer à + 125°, et donne peu d'hydrogène sulfuré, mais principalement du sulfide carbonique, qui continue à distiller jusqu'à ce que la température atteigne 180° ; alors on aperçoit un faible sublimé blanc-jaunâtre. Le résidu est fondu, et présente une partie jaune-pâle et une autre jaune-brun. A une température supérieure, il se dégage du sulfhydrate ammonique et un peu de soufre. Après cette opération, le résidu est gris-noir, et supporte une forte chaleur, car il en reste encore un peu après avoir chauffé la cornue au rouge : il ne se dégage point de nitrogène. Dans la flamme de la lampe, il prend feu, brûle avec flamme, et laisse un corps brun-noir qui disparaît à une température plus élevée.

Il est très peu soluble dans l'eau froide, et l'eau chaude donne naissance à de l'acide rhodanhydrique. Quand on le fait bouillir avec de l'eau dans un appareil distillatoire, on obtient des gouttes de sulfide carbonique, mais peu ou point d'hydrogène sulfuré ; et il reste dans la cornue une liqueur qui contient de l'acide rhodanhydrique et un résidu qui a l'apparence du soufre. L'alcool le dissout sans l'altérer, et l'eau le précipite en grande partie de cette dissolution. Si l'on fait bouillir la dissolution alcoolique, elle dépose du soufre à l'état cristallin, et la liqueur contient de l'acide rhodanhydrique. L'éther le dissout aussi sans altération, et le dépose en grandes écailles par l'évaporation spontanée ; la liqueur-mère rougit toutefois le papier de tournesol : l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent que faiblement. Il se comporte avec l'acétone comme avec l'éther ; il se dissout dans une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse caustique, et donne une liqueur jaune-brun, qui contient du rhodanure potassique et du sulfure potassique ; l'ébullition en dégage un peu d'ammoniaque. Quand on l'agite dans de l'eau chaude avec de l'oxyde plombique, il se décompose de la même manière, et dépose du sulfure plombique ; le rhodanure plombique cristallise en petits cristaux jaunes, pendant le refroidissement de la dissolution.

L'analyse a produit :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	12,299	2	12,988
Hydrogène. . .	2,169	4	2,161
Nitrogène . . .	13,861	2	15,220
Soufre.	71,900	4	69,670

M. *Zeise* a répété l'analyse un très grand nombre de fois, et les nombres indiqués sont la moyenne de toutes ces analyses. Les difficultés qu'on rencontre dans la préparation de ce corps à l'état de pureté absolue, et en particulier exempt de soufre, explique les différences des nombres calculés et de ceux de l'analyse.

M. *Zeise* considère ce corps comme une combinaison de 1 at. de bisulfure cyanique et de 2 at. de sulfide hydrique $= \overset{\prime\prime}{\text{Cy}} + 2\,\overset{\prime}{\text{H}}$, et l'appelle en conséquence ***bisulfhydrate cyanique.*** Il fait remarquer que les rapports des éléments permettent aussi de supposer une amide de sulfide carbonique $= \text{N}\,\text{H}^2 + 2\,\overset{\prime\prime}{\text{C}}$, mais il envisage cette forme comme étant moins probable que la première. La formation de ce corps résulte, selon lui, de la réaction suivante : 2 at. de sulfurénate ammonique, $= \text{C}^4\,\text{H}^{20}\,\text{N}^8\,\text{S}^6$ et 1 équivalent de chlore, donnent naissance à 1 at. de sel ammoniac, $= \text{N}\,\text{H}^4\,\text{Cl}$, 1 at. de rhodanure ammonique, $= \text{N}\,\text{H}^4\,\text{C}^2\,\text{N}^2\,\text{S}^2$, et 1 at. du corps $\text{C}^2\,\text{H}^4\,\text{N}^2\,\text{S}^4$.

Arrêtons-nous quelques instants sur les opinions théoriques de la composition de ce corps. Il est évident que les différentes formules qui en représentent la composition doivent y supposer un groupement différent des éléments. L'une d'elles y admet du sulfide hydrique, tel qu'il se trouve dans d'autres combinaisons, c'est-à-dire dans un état dans lequel il est facile à séparer, surtout par la chaleur, quand il est anhydre : or, la manière d'être de ce corps sous l'influence de la distillation sèche contredit formellement une opinion de cette nature. Il ne produit pas d'hydrogène sulfuré, mais du sulfide carbonique ; de sorte que, quelle que soit la composition qu'on lui attribue, on ne pourra jamais admettre qu'il renferme 2 at. de sulfide hydrique, et la formule devient encore moins probable en considérant que nous savons qu'il n'existe pas de combinaison qui puisse contenir, comme radical, du cyanogène combiné avec 1 ou 2 at. de soufre. Toutes les propriétés semblent indiquer que les éléments du rhodanogène y sont groupés dans un autre ordre que dans $\overset{\prime\prime}{\text{Cy}}$. Le nom qui a été donné à ce corps exprime par conséquent une idée inexacte sur sa constitution. Est-il une amide de sulfide carbonique ? 2 at. de sulfide carbonique sur 1 at. d'amide n'est pas une forme ordinaire ; mais elle trouve un appui dans la distillation sèche, qui chasse d'abord un atome de sulfide carbo-

nique, tandis que l'autre atome reste en combinaison avec l'amide, et n'est décomposé qu'à une température supérieure à 185°, à laquelle les éléments se groupent selon d'autres attractions. Il est évidemment impossible de dire avec quelque certitude comment ce corps est composé ; peut-être est-il le sulfure d'un radical formé de carbone d'hydrogène et de nitrogène. Ne perdant pas de vue qu'il se forme au moyen d'un sel d'un sulfide à radical ternaire, il ne semble pas impossible qu'il puisse être un sulfure d'un semblable radical ternaire, tel que $C^2 H^4 N^2 + 4 S$. Nous avons appris à connaître un très grand nombre d'oxydes de pareils radicaux ternaires à 4, 5 et 6 atomes d'oxygène, qui n'ont aucune affinité ni pour les acides ni pour les bases, mais dont les éléments éprouvent une transmutation sous leur influence. Je citerai, par exemple, l'alloxane et l'alloxantine : il ne serait donc pas impossible que ce corps pût appartenir à une classe de sulfures à radicaux composés ; toutefois, quand l'incertitude sur la composition est aussi grande, il vaut toujours mieux éviter des noms qui expriment une composition chancelante ou inexacte.. Dans ce sens, je préférerai plutôt le nom d'*hydranzothine*, que M. *Zeise* lui avait donné auparavant (1).

MÉTAUX EN GÉNÉRAL. — ÉTAT ISOMÉRIQUE PARTICULIER DU BRONZE. — M. *Mallet* (2) a décrit un état isomérique particulier du bronze. Il trouva, après quelques heures de marche avec manque de graisse, sur le coussinet d'un tourillon de 9 pouces de diamètre, appartenant à un arbre d'une machine, et qui en général est formé de deux demi-cylindres creux dont l'un porte le tourillon tandis que l'autre recouvre ce dernier, une forte usure, et l'espace qui sépare les deux coussinets rempli d'une masse noire et solide, qui du côté du tourillon était polie et jaune de laiton. C'était cette masse qui composait la modification isomérique en question. Elle avait été produite évidemment par l'usure du coussinet inférieur et pressée entre les deux bords des coussinets. La composition en était parfaitement inaltérée ; elle contenait du cuivre, de l'étain, du zinc et un peu de plomb, exactement dans les mêmes proportions que les coussinets ; mais la pesanteur spécifique en était 7,581, tandis que celle de ces derniers était 8,600. La conductibilité pour l'électricité était la même pour ces deux bronzes, mais leur cohésion était bien différente. Le bronze noir ne pouvait pas être martelé ni courbé sans rompre, et présentait une cassure noire et terreuse. La limaille qu'il produisait était noire ; mais quand on le polissait, il devenait jaune et miroitant comme le bronze jaune. En chauffant le bronze noir dans un tube, jusqu'au rouge, il perdait un peu d'eau et des matières empyreumatiques dues à la graisse, et n'éprouvait

(1) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 382.
(2) Phil. Mag., XXIII, 141.

ensuite d'autre modification que de devenir un peu plus dense. Chauffé sur le charbon dans la flamme de réduction du chalumeau, il présenta un phénomène remarquable. A la chaleur rouge il gonfla au-delà du double de son volume, produisit un éclair très vif, ainsi que le font d'autres corps qui passent d'une modification isomérique à une autre, et se réduisit ensuite en une boule fondue. Le bronze jaune, au contraire, fondit immédiatement.

GRILLAGE DE SULFURES MÉTALLIQUES. — Dans l'opération du grillage des sulfures métalliques dans l'air, le métal et le soufre s'oxydent au dépens de l'air; mais le soufre ne s'échappe pas en totalité à l'état d'acide sulfureux : une partie reste avec le métal sous forme d'un sulfate basique, et fait manquer le but du grillage, en ce que le soufre n'est pas entièrement enlevé. Si au contraire le soufre rencontre un autre corps avec lequel il peut se volatiliser, la formation d'acide sulfurique n'a pas lieu, et l'oxyde métallique qui reste est exempt de ce dernier. On peut atteindre ce résultat en opérant le grillage dans de la vapeur d'eau, ou dans un mélange de vapeur d'eau et d'air; il se forme ainsi, à la surface du sulfure qu'on grille, de l'hydrogène sulfuré qui réduit le sulfate basique au moment de sa formation, si elle a lieu, et le résultat final est un oxyde métallique exempt de soufre.

Ce procédé a été employé simultanément par plusieurs savants pour les grillages des métaux en grand. M. *Nordenskœld* a obtenu un brevet d'invention en Russie et en Suède, pour le grillage de minerais de fer sulfurés dans des fours qui sont traversés par de la vapeur d'eau provenant d'une chaudière d'une dimension convenable, ou bien dans lesquels on fait entrer de l'eau liquide, en quantité convenable, par les parties inférieures, où elle se volatilise sur le minerai grillé et encore rouge, pour ensuite traverser le four. M. *Disbrowe Rodgers* (1) a aussi pris un brevet d'invention analogue en Angleterre pour le grillage des métaux sulfurés en général. MM. *Rousseau* (2) et *Ruolz* ont employé cette méthode avec avantage pour griller le sulfure antimonique et préparer en grand de l'antimoniate antimonique pur.

RECOUVRIR DES MÉTAUX OXYDABLES D'UNE PELLICULE D'OXYDE MÉTALLIQUE COMME PRÉSERVATIF. — M. *Becquerel* père (3) a attiré l'attention sur la possibilité de fixer par moyen galvanique une pellicule d'hyperoxyde plombique ou d'oxyde ferrique sur des métaux oxydables, pour les préserver, dans la pratique, des influences étrangères.

Il remplit un bocal de faïence, non vernissé, avec une dissolution

(1) Chemical Gazette, n° 20, p. 559.
(2) L'Institut, n° 317, p. 398.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 402.

d'oxyde plombique dans l'hydrate potassique, ou bien avec une solution d'un sel double d'oxyde ammonique et d'oxyde ferreux contenant un excès d'ammoniaque caustique, sans cependant précipiter du fer, et le place dans un plus grand vase en verre, dans lequel il verse un mélange de 20 p. d'eau et 1 p. d'acide nitrique, à la même hauteur que se trouve la liqueur dans le vase intérieur. Cela fait, il plonge une lame de platine dans l'acide, et la pièce de cuivre, de laiton ou de fer, dont la surface, bien décapée, doit être recouverte d'une couche d'oxyde, dans la dissolution alcaline, puis il les réunit au moyen des conducteurs d'un seul couple à effet constant, de manière que le platine soit le pôle négatif et le fer ou le cuivre le pôle positif. Le platine dégage de l'hydrogène, et l'oxygène, qui devrait se dégager du fer, se précipite au contraire sur la surface de ce fer sous forme d'hyperoxyde plombique ou d'oxyde ferrique, et donne lieu à une pellicule brun-rouge ou noire, cohérente et fixe, qui adhère si fortement qu'on peut, sans l'enlever, la frotter, pour la nettoyer et la polir, avec la pierre sanguine. Si le courant est trop fort, la pellicule prend trop rapidement une trop grande épaisseur, n'adhère que faiblement, et plus tard il se dépose des parties d'oxyde incohérentes.

POTASSIUM; POIDS ATOMIQUE.— M. *Marignac*, ainsi que nous l'avons vu, p. 33, a été conduit, par ses dernières expériences, à réduire le poids atomique du potassium au nombre 488,94.

CALCIUM ; POIDS ATOMIQUE. — En outre, en précipitant le chlorure calcique par du nitrate argentique (1), il a trouvé le nombre 251,3 pour le poids atomique du calcium ; toutefois il n'a pas une grande confiance à l'égard de l'exactitude de ce nombre, n'ayant pas pu obtenir de chlorure calcique qui n'ait une réaction alcaline.

POTASSE CAUSTIQUE. — M. *Bizio* (2) a fait des recherches sur la meilleure manière de rendre caustiques la potasse et la soude, et a trouvé qu'elle consiste à opérer à froid dans un flacon fermé. Le point le plus important est d'employer une quantité d'eau convenable. Comme il n'est pas nécessaire, d'après cette méthode, d'employer un grand excès d'hydrate calcique, le carbonate calcique se dépose sous forme de grains pesants, qui permettent de décanter la liqueur claire et de verser de l'eau sur le résidu, qu'on peut aussi décanter sans filtration et employer comme lessive plus faible.

Dans ce but on dissout 1 p. de carbonate potassique anhydre et pur, dans 12 p. d'eau, et l'on y ajoute 1 p. d'hydrate calcique sec et récemment préparé. On maintient le mélange à $+20°$ ou $25°$; on l'agite de

(1) Bibl. univ. de Genève, XLVI, 367.

(2) Intorno all'azione della calce sopra i carbonati potassico e sodico ricerche. Memorie della S. cieta Ital. delle Scienze a Modena, t. XXIII.

temps à autre pendant 24 heures, et on le laisse clarifier. Suivant lui, il est parfaitement caustique. Si la température de la chambre où la décomposition s'opère n'est pas supérieure à + 8° ou 10°, il faut employer 15 p. d'eau pour dissoudre le carbonate potassique.

Si l'on opère sur du carbonate sodique, on peut employer entre 7 et 15 p. d'eau pour le dissoudre; toutes ces proportions sont également convenables; la caustification est très rapide et est achevée au bout de quelques heures. Le mémoire ne dit pas si l'on a employé une quantité plus forte d'hydrate calcique pour ce sel.

YTTRIUM. — M. *H. Rose* (1) a fait observer que le chlorure yttrique n'est pas volatil et que ce que l'on a considéré jusqu'à présent comme de l'yttrium, sous ce rapport, n'est autre chose que du glucinium, provenant d'une séparation incomplète entre la glucine et l'yttria. Il a essayé de réduire le fluorure yttrique et le chlorure yttrique par le sodium.

Cette réduction s'opère sans production de lumière. La partie réduite est d'une couleur foncée et contient encore beaucoup d'yttria. Par la calcination, elle devient blanche, et se dissout dans l'acide chlorhydrique en dégageant un gaz hydrogène fétide qui est dû probablement à du carbone introduit par le sodium dans l'yttrium.

YTTRIA. — Dans le rapport précédent, pag. 83, j'ai dit que la cause qui donne une couleur jaune à l'yttria est un corps étranger, un oxyde, qui peut être réduit par l'hydrogène, et qui perd sa couleur pour la reprendre de nouveau quand on le chauffe au rouge au contact de l'air. M. *Mosander* (2) a donné le nom d'*erbium* au radical de cet oxyde. Mais il a trouvé, en outre, que l'oxyde qui reste est composé de deux terres incolores distinctes, dont l'une, qui est la base la plus puissante, donne des sels incolores; le radical de cette base a reçu le nom d'*yttrium*, tandis que celui de la base plus faible, qui donne des sels tirant sur le rouge-améthyste, et dont le sulfate s'effleurit à l'air et devient blanc, a reçu le nom de *terbium*. Ces noms résultent d'une transposition des syllabes du mot *Ytterby*, qui est la localité où se trouve la gadolinite qui renferme ces bases.

Ces différentes bases sont très difficiles à séparer les unes des autres, et M. *Mosander* a trouvé que la meilleure méthode consiste à fractionner la précipitation de la dissolution par du bi-oxalate potassique. L'erbine se précipite la première, bien que mélangée avec les autres, puis la terbine mélangée avec l'yttria, et enfin l'yttria seule, qui donne un sulfate incolore qui ne s'effleurit pas. L'acide nitrique, inversément, dissout en premier lieu le sel yttrique du mélange des oxalates, puis des quantités toujours croissantes de sel terbique, et enfin l'oxalate erbique.

(1) Pogg. Ann., LIV, 101.
(2) Phil. Mag., XXIII, 251.

ZIRCONE. — M. *Scheerer* (1) a indiqué la méthode suivante, qui est très simple, pour préparer de la zircone pure. On mélange 1 p. du minéral pulvérisé et lévigé avec 4 p. de carbonate sodique, et on fond le tout à un bon feu dans un creuset de platine. Il se forme du silicate sodique et une combinaison entre la zircone et la soude. Quand on reprend par l'eau, le premier se dissout, tandis que la combinaison de zircone reste au fond de la dissolution sous forme d'une poudre blanche pesante, demi-cristalline et sablonneuse. L'oxyde ferrique et d'autres matières étrangères restent en suspension dans la dissolution, et peuvent en être séparées par la décantation; on achève de les entraîner en ajoutant de l'eau et décantant, puis on lave la poudre insoluble sur un filtre. Il ne faut cependant pas prolonger les lavages, parce qu'elle cède de l'alcali, et que la zircone reste ensuite à l'état de la modification insoluble. En traitant la poudre lavée par de l'acide chlorhydrique concentré, elle s'échauffe fortement, mais ne dégage point de gaz. On agite le mélange, on laisse refroidir, et en ajoutant ensuite de l'eau, le tout se dissout. L'ammoniaque caustique produit, dans cette dissolution, un précipité blanc qui, après les lavages convenables, n'est autre chose que de la zircone pure et blanche comme la neige.

MÉTAUX ÉLECTRO-NÉGATIFS. — ANTIMOINE, COMBINAISONS AVEC LE SOUFRE. — On a proposé de séparer l'arsenic sulfuré de l'antimoine sulfuré natif, en traitant l'*antimonium præparatum* par de l'ammoniaque caustique. Dans cette opération, l'ammoniaque dissout toujours un peu de sulfure antimonique, de sorte qu'on ne peut pas conclure de ce qu'elle a dissous un sulfure, qu'elle ait aussi extrait l'arsenic sulfuré. M. *Garot* (2) propose, dans ce but, d'exposer la dissolution à l'air libre, jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus, de filtrer et de la saturer par de l'acide chlorhydrique, qui précipite le sulfide arsénieux. L'antimoine se précipite auparavant en laissant dans la dissolution du dithyonite, du sulfite ou du sulfate ammonique. Il serait plus simple de précipiter tout de suite tous les deux, et de traiter le précipité par de l'acide chlorhydrique chaud, qui dissout le sulfure antimonique et laisse le sulfide arsénieux.

M. *Ingenohl* (3) a attiré l'attention sur la propriété du *sulfur auratum antimonii* de devenir plus pâle sous l'influence de la lumière, et de contenir ensuite de l'acide sulfurique et de l'oxyde antimonique; ce qui arrive, quand on le conserve dans un flacon au soleil, aux parties qui reçoivent les rayons. Ce composé n'est, au fond, que du sulfide antimonique; mais, d'après quelques pharmacopées, on le prépare d'une manière qui y indroduit, en outre, du sulfantimoniate antimonique (appelé auparavant sulfide

(1) Pogg. Ann., LIX, 481.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 121.
(3) Archiv. de Pharm., XXXV, 255.

antimonieux). On peut prévenir cette altération en le conservant dans un vase opaque ou dans un flacon qu'on place dans une enveloppe de fer-blanc.

M. *Wackenroder* a confirmé cette assertion, et a ajouté que même la lumière diffuse produit le même effet. Le sulfide antimonique pur, précipité d'un sulfantimoniate alcalin, n'est, au contraire, point sujet à cette décomposition.

M. *Ingenohl* a aussi cherché à montrer que la décomposition qu'éprouve le sulfide antimonique, d'après M. *Mitscherlich*, quand on le fait bouillir avec de l'essence de térébenthine, n'a pas lieu lorsqu'il ne renferme pas un excès de soufre ; et il croit que la cause de cet excès de soufre est due, le plus souvent, à la présence d'un dithyonite, qui se décompose directement en soufre et acide sulfureux, ou bien qui produit encore plus de soufre, quand l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré sont mis en liberté simultanément. D'après cela, il prétend que, dans la préparation de ce corps, il ne faut pas précipiter tout l'antimoine de la liqueur au moyen de l'acide.

Chrome, oxyde chromique. — M. *Bœttger* (1) a proposé de préparer l'oxyde chromique de la manière suivante, dans des leçons de chimie. On place une lampe à esprit-de-vin ordinaire dans une capsule ou une assiette de porcelaine, et l'on tient dans la flamme une capsule de platine plate ou un couvercle de creuset, dans lequel on place 6 à 8 gr. de bichromate ammonique cristallisé. Au bout de quelques secondes, le sel présente un phénomène lumineux très vif, qui, toutefois, est sans danger, par suite duquel l'oxyde chromique diverge en formes fantastiques, dont quelques portions tombent sur l'assiette qui est dessous. L'oxyde ressemble, quant à la couleur et à la forme, aux feuilles roulées du thé vert.

Il a décrit encore une autre méthode qui consiste à mélanger intimement 240 p. de bichromate potassique pulvérisé et sec avec 5. p. de sel ammoniac, et 48 p. de poudre, de tamiser le mélange et de l'introduire dans un verre à pied que l'on couvre avec une lame de tôle, puis de retourner le verre ; avec un peu d'adresse, on peut obtenir le mélange en forme de cône pointu. On pose ensuite au sommet un petit morceau d'amadou, et tout le cône brûle en laissant une masse noire-grisâtre que l'on jette dans l'eau pendant qu'elle est encore incandescente. L'on obtient, de cette manière, un oxyde chromique d'une belle couleur verte.

M. *Hertwig* (2) a produit, avec l'ammoniaque, des dissolutions de la modification rouge de l'oxyde chromique. Quand on verse goutte à goutte une dissolution étendue d'alun de chrome dans un excès d'ammoniaque caustique, une partie de l'oxyde se précipite sous forme d'hydrate vert-

(1) Ann. der Chim. und Pharm., XLI, 341.
(2) Ibid., XLV, 298.

grisâtre, et l'autre partie reste dans la dissolution et la colore en rouge. Si l'on mélange préalablement la dissolution d'alun de chrome avec de l'acide sulfurique, la quantité qui se dissout est plus grande, bien que l'acide sulfurique diminue la quantité d'ammoniaque libre dans la liqueur. Cette circonstance, réunie à celle qu'une partie d'oxyde chromique est toujours précipitée, sans être dissoute par l'ammoniaque, porte à croire que la dissolution d'oxyde chromique dans l'ammoniaque n'est, au fond, autre chose qu'un sel double, du sulfate chromico-ammonique, qui produit une dissolution rouge avec l'ammoniaque.

Le précipité vert que l'ammoniaque produit dans l'alun de chrome n'est point l'oxyde chromique vert ordinaire, car il produit une dissolution violette avec l'acide sulfurique, et cette dissolution ne devient verte sous l'influence de la chaleur que lorsque la liqueur est près de bouillir.

Si l'on verse une dissolution d'alun de chrome dans de l'ammoniaque, en quantité insuffisante pour donner lieu à une dissolution, il se forme un précipité violet-grisâtre qui donne avec l'acide sulfurique une dissolution violette; et si on laisse les différents précipités pendant quelques jours dans de l'ammoniaque en agitant souvent le mélange, l'oxyde vert ne change pas, tandis que le précipité violet-grisâtre prend une couleur violette pure, et se dissout dans l'acide sulfurique en lui communiquant une belle couleur rouge de vin : cette dissolution chauffée à 100° ne devient pas verte, mais bleue. Quand on mélange la dissolution rouge avec de l'ammoniaque, elle n'en est précipitée qu'en partie, et conserve sa couleur rouge; le précipité est violet et constitue un sel basique, qui cède de l'acide à une nouvelle quantité d'ammoniaque, sans perdre sa couleur. La dissolution rouge contient un sel double avec l'ammoniaque; l'eau en précipite une poudre rose. Le carbonate sodique ne produit pas de précipité, au premier instant, dans la *dissolution rouge de vin* du sulfate chromique; mais, au bout de quelque temps, il se forme un précipité violet foncé. Le phosphate sodique donne aussi un précipité violet, qui devient vert par l'ébullition.

La dissolution rouge de vin, qui, sous l'influence de l'ébullition, a pris la couleur bleue mentionnée plus haut, produit avec l'ammoniaque un précipité bleu, qui est un sel basique, et il reste un sel ammonique bleu dans la dissolution. Si l'on traite le sel basique précipité par une nouvelle quantité d'ammoniaque, celle-ci en extrait l'acide, et l'hydrate qui reste est bleu.

Quand on abandonne la dissolution de ces sels ammoniacaux solubles à l'évaporation spontanée, l'ammoniaque s'évapore dans l'air, et il se précipite un hydrate violet encore ammoniacal, qui colore l'acide sulfurique en violet en s'y dissolvant.

M. *Hertwig* prétend que c'est l'ammoniaque qui est la cause véritable de

ces variations des proportions isomériques de l'oxyde chromique, ce qui, du reste, n'expliquerait pas comment le sulfate chromico-potassique vert passe à l'état d'alun de chrome cristallisé. Il cite en faveur de son opinion que l'hydrate vert, que l'ammoniaque précipite dans l'alun de chrome, et qui se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration violette, donne une dissolution verte avec l'acide sulfurique, quand il a été préalablement bien lavé et séché. Ces expériences méritent d'être poursuivies, car nous sommes loin de connaître la cause de toutes ces nuances et de ces propriétés différentes.

ACIDE CHROMIQUE. — J'ai mentionné, dans le Rapport précédent, p. 66, la méthode de M. *Warrington* pour préparer l'acide chromique. M. *Schroetter* (1) a montré que de cette manière on n'obtient pas un acide pur ; d'après ses expériences, il contient 0,708 p. 100 d'acide sulfurique et 6,77 p. 100 de potasse. Il ne doit cependant pas être difficile de lui enlever la potasse, en le dissolvant dans de l'acide sulfurique étendu et évaporant jusqu'à la cristallisation. M. *Schroetter* trouve pour cette préparation le chromate plombique préférable ; il le réduit en poudre fine, le mélange avec un poids double d'acide sulfurique concentré, et l'abandonne pendant 12 heures à une douce chaleur. Après cette opération, la décomposition est complète : on l'étend d'eau, le sulfate plombique blanc tombe au fond du vase ; on décante la dissolution claire, et on la concentre par l'ébullition, dans une cornue, jusqu'à ce qu'elle produise des soubresauts ; on la laisse alors refroidir, et la majeure partie de l'acide chromique cristallise par le refroidissement. L'eau-mère produit encore des cristaux après une nouvelle concentration ; la dernière eau-mère est de l'acide sulfurique, faiblement coloré en vert.

L'acide chromique cristallisé obtenu de cette manière renferme 1 p. 100 environ d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique étendu ne décompose pas complétement le chromate plombique.

Si l'on dissout l'acide chromique par petites portions dans l'acide sulfurique concentré, on obtient finalement un précipité brun-jaunâtre, et il ne reste ensuite que peu d'acide chromique dans la dissolution. A 250° il se dissout dans l'acide, mais il se précipite de nouveau par le refroidissement. On peut aussi obtenir ce corps au moyen de l'acide chromique et de l'acide sulfurique anhydre. M. *Schroetter* n'a pas pu se le procurer sans qu'il renfermât un peu d'acide sulfurique libre ; mais il croit qu'il est composé de $\dddot{Cr}\,\dddot{S}^3$.

M. *Barreswil* (2) a observé que, lorsqu'on mélange une dissolution

(1) Pogg. Ann., LIX, 616.
(2) Id., LIX, 621.

d'acide chromique avec une dissolution aqueuse d'hyperoxyde hydrique, qui peut contenir 10 à 15 fois son volume de gaz oxygène, la liqueur prend une couleur bleu indigo foncé, mais l'oxygène ne tarde pas à se dégager, et l'acide reprend sa couleur primitive. Il vaut mieux, pour obtenir l'acide bleu, mélanger de l'hyperoxyde barytique et de l'acide chlorhydrique avec l'éther, ajouter ensuite l'acide chromique, et agiter : l'éther dissout l'acide bleu, et se sépare avec lui de la liqueur. On peut concentrer la dissolution éthérée par l'évaporation ; mais l'oxygène s'échappe à une certaine concentration, et il reste de l'acide chromique. M. *Barreswil* croit que l'acide bleu est composé de $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cr}}$, mais les alcalis le décomposent. L'ammoniaque et des bases végétales peuvent se combiner avec lui dans l'éther ou dans l'alcool, mais ces combinaisons n'ont pas de stabilité : la quinine donne la combinaison la plus durable.

VANADIUM. — M. *Kersten* (1) a trouvé du vanadium dans un minerai de fer pauvre de Maxen, près de Pirna en Saxe, qui produit une espèce de matte, qui s'écoule avec les scories du haut fourneau Frédérich-Augusthütte dans le Planische-Grund. Cette masse se compose principalement de sulfure de fer, mais elle contient, en outre, 0,15 p. 100 de vanadium et 0,13 p. c. de chrome.

M. *Ficinus* (2) a extrait du vanadium de la serpentine de Zoeblitz, mais pas en grande quantité. Il soupçonne que ce que l'on a pris pour du chrome dans la serpentine pourrait bien être du vanadium.

M. *Vogel* (3) a réfuté cette opinion, n'ayant trouvé que du chrome dans la serpentine ; et deux chimistes allemands m'ont écrit que leurs expériences, à cet égard, avaient également donné des résultats contraires à l'opinion de M. *Ficinus*.

MÉTAUX ÉLECTRO-POSITIFS. — CÉRIUM, LANTHANE ET DIDYMIUM. — M. *L.-L. Bonaparte* (4) a rapporté que, lorsqu'on mélange une dissolution de nitrate cérique souillée par du nitrate didymique avec une dissolution saturée d'acide valérique dans l'eau, l'on obtient un précipité jaune pâle de valérate cérique, qui produit par la calcination de l'oxyde cérique jaune et pur. Un valérate alcalin précipite aussi le sel didymique.

M. *Mosander* (5) a répété ces expériences, et a trouvé que la majeure partie du sel didymique reste bien dans la dissolution, mais que le sel précipité n'en est pas entièrement exempt ; et, en outre, que, si l'oxyde cérique renferme de l'oxyde lanthanique, ce qui arrive ordinairement avec

(1) Pogg. Ann., LIX, 129.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 491.
(3) Id., XXX, 474.
(4) Id., 269.
(5) Id., 184 et 197.

l'oxyde cérique calciné, qui a été repris par l'acide nitrique, on obtient un précipité de valérate lanthanique et cérique; de sorte que cette méthode de purification de l'oxyde cérique présente les mêmes inconvénients que les autres, c'est-à-dire de n'être pas absolue. M. *R. Hermann* a aussi fait quelques essais pour se procurer de l'oxyde céreux et de l'oxyde cérique purs; mais comme il nie l'existence du didymium, qu'il considère comme une erreur, due à de l'oxyde manganique, il paraît qu'il n'y a pas apporté les soins et l'attention que requiert ce genre de recherches, de sorte que je les passerai sous silence. Là même chose lui est arrivée avec l'oxyde lanthanique et plusieurs de ses combinaisons; il est par conséquent superflu de rapporter des rapports numériques obtenus avec des matières qui n'étaient pas à l'état de pureté parfaite. Considérant que M. *Mosander* a eu entre les mains de l'oxyde lanthanique plus pur que qui que ce soit, je me crois en droit de dire qu'il a obtenu le nombre 680 environ pour le poids atomique de l'oxyde lanthanique, tandis que M. *Hermann* a trouvé le nombre 700 et attribue une couleur rose à ses sels.

URANE, POIDS ATOMIQUE. — M. *Rammelsberg* (1) a fait de nouvelles recherches sur le poids atomique de l'urane. Ces expériences ont été exécutées avec un grand soin et se sont étendues sur un grand nombre de combinaisons de l'urane; mais il est à regretter que les résultats soient si peu satisfaisants, de sorte que les corps qui ont servi dans ces analyses paraissent ne pas avoir été d'une nature propre à pouvoir fournir des résultats exacts. Il cite 12 poids atomiques différents dont le plus bas est 580,4 et le plus élevé 736,2, et croyant, en conséquence, n'en pouvoir admettre aucun, il choisit plutôt le nombre admis par M. *Péligot*, 750. Selon moi ce choix n'est pas heureux pour deux raisons : en premier lieu, parce qu'aucun des résultats de M. *Rammelsberg* ne s'approche de ce nombre, et secondement parce que M. *Péligot* a positivement choisi ce dernier nombre parce qu'il est un multiple entier de l'hydrogène. Dans le Rapport précédent, pag. 75, j'ai cité les nombres 742,875 et 740,512, qui ont été obtenus par M. *Ebelmen* et par M. *Wertheim*, et qui tous deux s'approchent du nombre le plus élevé de M. *Rammelsberg*.

Les recherches qui ont été faites jusqu'ici sur la détermination du poids atomique de ce métal me portent à croire que les difficultés sont dues évidemment à ce que l'on a employé pour ces analyses l'oxyde uraneux ou l'oxyde uranoso-uranique. L'un et l'autre ne se laissent pas préparer facilement à un même degré d'oxydation fixe, parce qu'ils absorbent tous deux de l'oxygène pendant le refroidissement. L'on a aussi opéré sur des sels à base d'oxyde uranique, qu'on ne peut pas obtenir à l'état anhydre. Il me

(1) Pog. Ann., LIX, 1.

semble que les uranates qui contiennent 2, 3 et peut-être 6 atomes d'acide uranique, et qui ne sont pas décomposés par la chaleur rouge, doivent être d'un emploi plus avantageux à cet égard ; surtout les sels formés avec des bases qui ne fixent pas d'eau pendant la réduction de l'acide par l'hydrogène, l'uranate magnésique, par exemple; mais je ne crois pas que des essais de ce genre aient été faits.

Hydrate uranique. — M. *Malaguti* (1) a indiqué la méthode suivante pour préparer l'hydrate uranique. On dissout du nitrate uranique neutre dans une petite quantité d'alcool anhydre, et l'on évapore la dissolution à une chaleur assez douce pour qu'elle n'entre pas en ébullition. Quand elle a atteint une certaine concentration, l'alcool réagit fortement sur les éléments de l'acide nitrique ; il se dégage de l'acide nitreux, du nitrate éthylique, de l'aldéhyde et de l'acide formique, et il reste une masse orangée boursouflée, qu'on n'a plus qu'à traiter par l'eau bouillante pour obtenir $\dot{H}\,\dddot{U}$.

J'ai remarqué que l'alcool est tout-à-fait superflu dans cette opération. En chauffant du nitrate uranique, dans un verre couvert, sur le bain de sable, tant qu'il se dégage de l'acide nitrique, on obtient un sel basique, qui colore l'eau en jaune et qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, jusqu'à ce que cette dernière n'en dissolve plus rien. Le résidu est un hydrate uranique d'un beau jaune qui, à la chaleur rouge, produit un peu d'eau et d'oxigène sans trace d'acide nitrique ou d'acide nitreux. L'explication de cette expérience est qu'il se forme par la chaleur un sel basique insoluble, que l'eau décompose par l'ébullition en hydrate et en un autre sel moins basique et soluble. Ce sel est peu soluble dans l'eau, et se dépose, pendant l'évaporation, en croûte amorphe et demi-transparente qui ne présente pas trace de cristallisation, même par l'évaporation spontanée à siccité.

Fer, poids atomique. — Le poids atomique du fer a été l'objet de nouvelles recherches. La première détermination un peu exacte de la composition de l'oxyde ferrique a été faite par moi en 1809 et est décrite dans les Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi, III, 218. Je dissolvais des clous et du fil de fer, après en avoir décapé la surface, dans de l'acide chlorhydrique, je brûlais le gaz hydrogène dans de l'oxygène, je précipitais l'acide carbonique par de l'eau de chaux et je calculais d'après cela la quantité de carbone contenue dans le fer. D'autres essais ont été dissous dans l'acide nitrique, une partie de la dissolution évaporée à siccité et chauffée au rouge et l'autre précipitée par l'ammoniaque et calcinée. En soustrayant le poids du carbone, le calcul a conduit pour la composition

(1) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 231.

de l'oxyde ferrique à 69,34 p. 100 de fer et 30,66 d'oxygène. L'on a déterminé une petite quantité d'acide silicique qui ne se dissolvait pas dans ces expériences; mais le poids en était si faible, qu'il ne changeait pas le résultat des calculs entre le maximum et le minimum, de façon qu'on l'a complétement négligée. A cette époque je ne savais pas que l'acide silicique contenu dans le fer accompagne ce dernier dans sa dissolution, et qu'il se retrouve par conséquent dans l'oxyde ferrique dissous; la composition et les modifications isomériques de l'acide silicique étaient alors complétement inconnues et n'ont été découvertes que quinze ans plus tard, après la découverte du silicium réduit. Ces expériences avaient, du reste, trouvé depuis lors une nouvelle confirmation dans celles de M. *Magnus* (1), dont le but était de déterminer l'oxygène contenu dans l'oxyde ferrique, au moyen de la réduction de ce dernier par l'hydrogène, à une température voisine du point d'ébullition du mercure; la perte de poids de l'oxyde ferrique était de 30,671 p. 100. Peu de temps après, M. *Stromeyer* (2) publia une brochure dans laquelle il réfutait d'autres parties des expériences de M. *Magnus* (entre autres la propriété du fer que l'on obtient par la réduction complète par l'hydrogène, d'être pyrophorique dans certaines circonstances), et déclarait que l'oxyde ferrique ne renfermait pas au-delà de 30,15 p. 100 d'oxygène. M. *Stromeyer* avait évidemment tort, quant au sujet qu'il voulait réfuter; de sorte qu'on n'attribua aucune confiance à son analyse de l'oxyde ferrique, qu'il n'avait citée qu'en passant.

M. *Wackenroder* (3) a publié, dans l'année qui vient de s'écouler, les expériences qu'il a faites sous la direction de M. *Stromeyer*, avant celles qui viennent d'être rapportées, et y a ajouté plusieurs autres qu'il a faites seul; cinq de ces expériences, qui consistaient à réduire de l'oxyde ferrique au moyen de l'hydrogène, ont donné 30,01 p. 100 d'oxygène, comme minimum, et 30,38 p. 100 comme maximum. La seule conséquence que M. *Wackenroder* tira de ce résultat, fut que le poids atomique du fer devait être soumis à une révision, et il crut avoir obtenu une perte de poids trop faible par la réduction, n'ayant pas apporté tous les soins nécessaires pour avoir un gaz hydrogène parfaitement pur.

L'opinion de M. *Wackenroder*, qui méritait bien quelque considération, m'a déterminé à engager M. *L. Svanberg* à entreprendre une révision fondamentale du poids atomique du fer. C'est effectivement ce qu'il a fait, avec le concours de M. *Norlin*, et les résultats ont montré que les expériences de *Stromeyer* étaient plus près de la vérité qu'on ne l'avait cru.

(1) Pog. Ann., III, 84.
(2) Id., VI, 473.
(3) Archiv. der Pharm., XXXV, 279; XXXVI, 22.

MM. *Svanberg* et *Norlin* se sont occupés de deux genres d'essais, savoir : de l'oxydation du fer par l'acide nitrique, et de la réduction de l'oxyde ferrique par l'hydrogène.

Ils ont remarqué que lorsque, dans les essais d'oxydation, ils évaporaient la dissolution à siccité dans un creuset de platine, ils obtenaient un poids atomique trop élevé, circonstance qu'ils attribuaient à une propriété du platine, de disposer le fer en contact avec lui à abandonner une partie de son oxygène ; en conséquence, ils ont préféré dissoudre le fer dans des matras de verre, pesés d'avance, évaporer à siccité et chauffer le sel au rouge, jusqu'à ce que tout l'acide nitrique en soit chassé. Sept expériences semblables ont donné pour le poids atomique du fer 348,720 comme minimum, et 349,523 comme maximum.

Pour les expériences de réduction, aussi au nombre de 7, ils ont employé un oxyde ferrique pur, et de l'hydrogène qui traversait en premier lieu une dissolution d'oxyde plombique dans la potasse caustique, puis un tube garni de chlorure calcique fondu. Le poids atomique le plus bas qu'ils aient obtenu était 350,093, et le plus élevé était 350,828. La moyenne des premières expériences est 349,104, celle des secondes est 350,514, et celle des 14 expériences est 349,809, nombre qu'ils ont admis pour le poids atomique du fer. Il résulte de cela que l'oxyde ferreux contient 22,2136 p. 100 d'oxygène, et l'oxyde ferrique 30,0114 p. 100. Le poids atomique du fer, déduit de mes expériences, n'est que 339,205 ; il diffère par conséquent de plus de 10 unités du nouveau, ce qui me paraissait un peu trop considérable pour pouvoir être attribué à la présence de la silice, et j'ai désiré m'assurer de l'exactitude des nouveaux poids atomiques par une nouvelle expérience. Il me restait encore, de mes anciennes expériences, du fer, qui avait été obtenu en fondant avec du coke, dans un fourneau à acier, un mélange de petits morceaux de fer forgé, de verre exempt de métaux et d'une forte proportion d'oxyde ferroso-ferrique, le tout renfermé dans le creuset couvert qui sert pour l'acier fondu ; le silicium et le carbone brûlent de cette manière aux dépens de l'oxyde ferrique, et laissent un fer fondu aussi exempt de carbone et de silicium qu'il est possible de l'obtenir.

C'est ce fer pur et à surface métallique que j'ai dissous dans l'acide nitrique pur, étendu d'une quantité d'eau suffisante pour ne donner lieu à aucun dégagement de gaz, et dont j'ai évaporé la dissolution à siccité dans un creuset de platine. Pour chauffer l'oxyde au rouge, j'ai fait tourner un trou rond dans une plaque de fer de 7 pouces et demi de côté, dans lequel le creuset pouvait pénétrer jusqu'à une ligne du couvercle, et, placé ainsi sur la lampe, je l'ai chauffé avec précaution jusqu'au rouge intense. Le but de cet arrangement était d'empêcher que le courant d'air qui s'élève de la flamme de la lampe ne pénétrât dans le creuset. Une seconde

calcination ne change pas le poids du creuset. J'ai fait deux expériences dont l'une m'a donné 350,27 pour poids atomique, et dont l'autre m'a donné 350,369, qui, toutes deux, sont comprises entre le maximum et le minimum des expériences de MM. *Svanberg* et *Norlin*. En chauffant le creuset dans la flamme sans la plaque de fer, l'oxyde perd de son poids et donne un poids atomique beaucoup trop élevé; si on l'humecte ensuite avec de l'acide nitrique, qu'on évapore lentement et qu'on chauffe au rouge en faisant usage de la plaque, il reprend son poids primitif. Le creuset n'est nullement attaqué et reprend l'éclat habituel, sans qu'on soit obligé de dissoudre l'oxyde dans de l'acide chlorhydrique; une aiguille aimantée qu'on introduit dans l'oxyde n'en entraine pas trace. Le poids atomique de MM. *Svanberg* et *Norlin* est assez rapproché de la vérité pour négliger les changements que ces expériences pourraient y apporter.

J'ai également dissous dans l'acide nitrique un morceau d'une plaque de fer laminée à Skebo; j'ai filtré la dissolution pour la séparer d'une poudre brune insoluble (tannin et silice d'après M. Hatchett), et l'ai traitée de la manière ordinaire pour déterminer la silice. J'ai obtenu ainsi une quantité de silice entièrement suffisante, pour expliquer le poids atomique plus faible qu'avaient fourni mes premières expériences.

Acide ferrique. — M. *Kopp* mentionne, dans son excellente Histoire de la chimie, que *George Ernest Stahl* produisit du ferrate potassique, toutefois sans en connaître la nature; et dans un Mémoire de *Eckeberg* sur les propriétés de l'yttria, j'ai lu le passage suivant: « J'ai remarqué que du fer seul peut donner la plus belle couleur rouge à la dissolution qu'il produit avec la potasse caustique, quand la calcination a précédé (1). » Il est curieux qu'un grand nombre d'observations, qui apparaissent trop tôt dans la science pour qu'on puisse en concevoir la véritable valeur, disparaissent d'une manière si complète de l'ensemble générale des faits, qu'il faut longtemps après les découvrir de nouveau. Si les acides du manganèse eussent été connus du temps d'*Eckeberg*, son observation eût été comprise immédiatement.

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'acide ferrique. M. *Wackenroder* (2) cite, comme une manière facile de se procurer du ferrate potassique, d'introduire dans un grand creuset, chauffé au rouge à l'avance à deux pouces du fond, un mélange intime de 12 grammes de salpêtre sec et 6 grammes de limaille de fer très fine: la masse déflagre vivement au bout de quelques instants sans fondre, mais en se boursouflant. On la retire immédiatement avec une cuillère de fer, et on peut la conserver dans

(1) K. Vet. Akad. Nya Hand. för 1802, p. 76.
(2) Archiv. der Pharm, XXXIII, 41.

des flacons secs ; elle est d'une couleur grise-verdâtre. A l'état de dissolution, elle s'altère, au contraire, très rapidement, parce que le nitrite potassique qu'elle renferme ne tarde pas à se convertir en nitrate potassique aux dépens de l'acide ferrique. Quand on veut avoir une dissolution de ferrate potassique, il vaut mieux verser un peu de chlorure ferrique dans une dissolution de 1 p. de potasse dans 1 $\frac{1}{2}$ p. d'eau, et faire passer un courant de chlore dans le mélange d'hydrate ferrique et d'alcali, en agitant continuellement jusqu'à ce que tout l'oxyde ferrique soit dissous. La dissolution se conserve très bien, même étendue d'eau, pourvu qu'on ait soin de ne pas saturer la potasse. La dissolution concentrée est d'un rouge-groseille si intense qu'elle est opaque à une certaine épaisseur ; une dissolution plus étendue est d'un beau rouge-améthyste, qui ressemble assez à la couleur de l'hypermanganate potassique.

M. *Wackenroder* a trouvé que l'hydrogène sulfuré convertissait cette dissolution en sulfo-ferrate potassique ; la dissolution devient verte, et produit avec le chlorure barytique et le chlorure magnésique des précipités roses, dont le sulfide ferrique se décompose cependant au bout de quelques instants.

M. *Walz* (1) a obtenu du ferrate potassique en saturant de la potasse par un petit excès d'iode, évaporant à siccité, et chauffant au rouge dans un creuset de fer pour décomposer l'iodate potassique ; la dissolution de la masse saline dans l'eau est rouge.

M. *H. Rose* (2) a fait une étude approfondie du ferrate potassique, et a déterminé à cette occasion la composition de l'acide ferrique. Il prépare ce sel de la manière suivante. Il verse dans un bocal de verre et dans un vase analogue en porcelaine non vernissée une quantité telle d'une dissolution concentrée de potasse, qu'en plaçant le dernier, qui est plus étroit, dans le premier, les liqueurs soient au même niveau ; puis, après avoir plongé le bocal de verre dans un mélange d'eau et de glace, il introduit dans chaque bocal une lame décapée de fer fondu anglais, et réunit la lame du bocal intérieur avec le conducteur négatif d'une pile de *Grove* de six paires, et la lame du bocal extérieur avec le conducteur positif de la même pile. Au bout de 24 heures, il interrompt le circuit ; car si la pile agit plus longtemps, 48 heures par exemple, il se forme toujours une petite quantité d'oxyde ferrique, et la lame de fonte se recouvre de cristaux microscopiques de ferrate potassique ; il retire le cylindre intérieur, et obtient dans le cylindre extérieur une dissolution de ferrate potassique d'un rouge-groseille tellement foncé qu'elle est opaque. A cet état de concentration, elle peut supporter l'ébullition sans se décomposer, mais elle se

(1) Jahrb. für Pharm., V, 344.
(2) Pogg. Ann., LIV, 315.

décompose quand on l'étend avec de l'eau pure ; elle se conserve mieux si on la mélange avec des dissolutions salines. Des dissolutions saturées de sels potassiques à acides inorganiques n'exercent qu'une action décomposante très faible, ainsi que le carbonate, le nitrate et le borate sodique ; une dissolution de sel marin, au contraire, ne tarde pas à précipiter de l'oxyde ferrique. Quand on étend le ferrate potassique avec une dissolution de chlorure potassique, on peut le filtrer sans qu'il se décompose, bien qu'après l'oxyde ferrique se précipite plus vite que si on ne le filtre pas. Si la fonte contient du manganèse, on obtient une liqueur verte de manganate potassique, après la décomposition de l'acide ferrique. Les sels ammoniques, les sels d'oxydules ou d'acides à un degré de saturation inférieur, les acides à radicaux composés, et en général toutes les matières organiques, détruisent l'acide ferrique, et précipitent de l'oxyde ferrique plus ou moins vite. L'acide tartrique, l'acide uvique, le sucre et l'albumine, décomposent l'acide ferrique sans précipiter d'oxyde ferrique, parce que les combinaisons de ces corps avec l'oxyde ferrique sont solubles dans l'excès de potasse.

L'hydrogène sulfuré communique à la dissolution concentrée une couleur noire sans produire de précipité, et le convertit en sulfo-ferrate potassique. Quand on l'étend avec de l'eau, elle devient vert foncé ; elle supporte une assez grande quantité d'eau avant de perdre sa couleur verte ; la dissolution concentrée et celle qui est étendue se conservent assez bien dans l'air. Quand on fait bouillir la dissolution concentrée, elle dépose à la longue un sulfure de fer noir, mais la dissolution étendue ne subit pas d'autre altération par l'ébullition que de paraître brune tant qu'elle est chaude ; par le refroidissement, elle reprend la couleur verte primitive.

M. *Rose* a analysé le ferrate potassique en précipitant l'oxyde ferrique par un courant d'acide sulfureux, qui se convertit en acide sulfurique aux dépens de l'acide ferrique, et déterminant ensuite soit la quantité d'oxyde, soit la quantité d'acide sulfurique nouvellement formé. De cette manière, il a obtenu pour l'acide ferrique la même composition que M. *Frémy* avait signalée avant lui, en termes généraux, savoir, $\overset{\cdots}{Fe}$; il contient par conséquent deux fois plus d'oxygène que l'oxyde ferrique.

M. *Denham Smith* (3) a aussi étudié le ferrate potassique et le ferrate barytique en ayant principalement en vue d'analyser l'acide, pour lequel il a trouvé la même composition que MM. *Frémy* et *Rose*. Il faisait bouillir la dissolution de ferrate potassique, et déterminait les quantités relatives d'oxygène et d'oxyde ferrique.

Pour donner de la stabilité au ferrate potassique, qu'on obtient en chauffant fortement pendant une heure 1 p. d'oxyde ferrique pulvérisé avec 4 p.

(1) Phil. Mag., XXIII, 217.

de salpêtre, et qui se décompose si facilement dans la dissolution, il fit passer immédiatement un courant de chlore dans cette dernière; de cette manière, l'acide nitreux se convertit en acide nitrique, qui ne réduit plus l'acide ferrique. Le chlorure barytique produit, dans cette dissolution, un précipité cramoisi foncé de ferrate barytique. Si on lave ce précipité à l'abri de l'acide carbonique, on peut ensuite le sécher à 100°. Il contient de l'eau de combinaison, qu'on peut chasser à une température convenable, sans dégager de l'oxygène; le sel a ensuite une couleur verte. A une chaleur rouge intense, il perd la moitié de son oxygène, à l'état de gaz, devient basique et d'une couleur gris clair. Quand on le dissout dans l'eau, il dégage immédiatement de l'oxygène. Le sel basique gris qui se forme par la calcination perd, sous forme de gaz, l'autre moitié d'oxygène qu'il contient quand on le dissout dans l'acide nitrique. La formule du sel neutre est $\dot{Ba}\,\dddot{Fe} + \dot{H}$; il contient 6,42 p. 100 d'eau.

ZINC, POIDS ATOMIQUE. — Plusieurs travaux ont paru sur le poids atomique du zinc. Dans le Rapport 1842, page 71, j'ai rendu compte des expériences de M. *Jacquelain* à cet égard, qui a été conduit à envisager l'ancien poids 403,226, résultant des expériences de M. *Gay-Lussac* et des miennes, comme étant beaucoup trop faible et devant être représenté par 414. Ses expériences ayant laissé beaucoup à désirer, il a entrepris une nouvelle recherche sur ce sujet (1).

Il est impossible, par la distillation, d'obtenir du zinc entièrement exempt de plomb, parce que ce dernier se vaporise dans le gaz du zinc: aussi a-t-il employé pour ses expériences un zinc du commerce, qu'il a analysé et qu'il a trouvé composé de :

Zinc.	99,170
Plomb.	0,685
Fer.	0,142
Carbone.	0,003
	100,000

M. *Jacquelain* a ensuite oxydé ce zinc au moyen de l'acide nitrique, a pesé l'oxyde et en a retranché le produit des matières étrangères. De cette manière, il a de nouveau obtenu en moyenne le nombre 414,0, qu'il avait obtenu précédemment.

M. *Favre* (2) a déterminé le poids atomique du zinc, quelque temps plus tard, n'étant pas satisfait du nombre de M. *Jacquelain*, qui n'était pas un multiple entier du poids équivalent de l'hydrogène. Sa méthode

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 198.
(2) L'Institut, n° 517, p. 400.

consistait, soit à analyser l'oxalate zincique, soit à oxyder le zinc aux dépens de l'eau (les détails n'ont pas encore été publiés), et il trouva effectivement ce qu'il cherchait, que le poids atomique du zinc est un multiple entier du poids équivalent de l'hydrogène, savoir : 412,5.

M. *Axel Erdmann* (1) a entrepris, à ma demande, une nouvelle détermination du poids atomique du zinc. Dans ce but, il s'est procuré du zinc en distillant dans un courant d'hydrogène pur un mélange d'oxyde zincique pur et de charbon pulvérisé. Il a dissous le zinc dans de l'acide nitrique, évaporé et desséché le sel avec précaution jusqu'à ce qu'il eût perdu assez d'acide nitrique pour pouvoir être chauffé au rouge sans entrer en ébullition. M. *Erdmann* a observé que le nitrate zincique réagit sur le platine de la même manière que le nitrate ferrique, c'est-à-dire qu'après la calcination, le platine est bleuâtre aux places qui étaient en contact avec le sel zincique, et qu'il est recouvert d'une couche de platinure zincique. Il a employé, en conséquence, de petits creusets de porcelaine. Quatre expériences ont donné en moyenne 406,591 ; le minimum a été 406,249, et le maximum 406,947.

Les nombres qui suivent montrent la différence qui existe entre l'ancien et le nouveau poids atomique :

	OXYDE ZINCIQUE			SULFURE ZINCIQUE			SULFATE ZINCIQUE	
	ancien.	nouveau.		ancien.	nouveau.		ancien.	nouveau.
Zn	80,13	80,26	Zn	66,72	66,91	$\dot{Z}n$	50,10	50,26
O	19,87	19,74	S	33,28	33,09	$\dddot{S}$	49,90	49,74

ZINC ET ACIDE SULFURIQUE. — M. *Mahier* (2) a observé que la propriété du zinc de se dissoudre difficilement dans l'acide sulfurique étendu, après la distillation, circonstance qu'on attribuait à l'absence d'autres métaux, et en particulier du plomb, qui le rend encore plus électro-positif pendant la dissolution, tient à une disposition de ses molécules, et qu'on peut lui rendre cette facilité avec laquelle il se dissout en le martelant ou en le pilant dans un mortier.

HYDRATE ZINCIQUE CRISTALLISÉ. — MM. *Malaguti* et *Sarzeau* (3) ont obtenu de l'hydrate zincique cristallisé (déjà préparé et décrit par M. *Becquerel*), en évaporant une dissolution ammoniacale d'hydrate zincique dans un exsiccateur sur de la chaux vive. L'hydrate cristallise en mammelons aplatis, formés d'aiguilles enchevêtrées ; il se carbonate à l'air. Quand on l'échauffe, il perd l'eau, tout en conservant sa forme.

(1) Ofversigt af K. Vet. Akademiens Förhandlingar, n° 1, p. 8.
(2) Journ. de Chim. médicale, IX, 75.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 446.

OXYDE ZINCIQUE ET POTASSE. — M. *Frémy* (1) a remarqué que lorsqu'on dissout de l'oxyde zincique dans une dissolution de potasse concentrée, et qu'on ajoute une très petite quantité d'alcool, il se forme de longues aiguilles d'un sel qu'il croit être $\dot{K}\,\dot{Z}n^2$; quand on traite les cristaux par l'eau, ils se décomposent en un sel basique qui se dissout, et en hydrate zincique insoluble.

FORME CRISTALLINE DE L'ÉTAIN. — M. *Miller* (2) a observé qu'on obtient des cristaux réguliers d'étain quand on fait passer, pendant plusieurs jours, un courant électrique à travers une dissolution de chlorure stanneux, au moyen de conducteurs qui peuvent être de l'étain même; il a fait un dessin de ces cristaux, qui appartiennent au système pyramidal, et qui présentent quelquefois des hémitropies.

M. *Frankenheim* (3), de son côté, affirme dans son Système des cristaux, qu'il a obtenu l'étain constamment dans la forme tesserale, de sorte que l'étain pourrait bien être dimorphe, ainsi que les deux acides stanniques isomériques le font soupçonner.

OXYDE STANNEUX. — M. *Frémy* (4) paraît avoir découvert une nouvelle modification isomérique de l'oxyde stanneux. On sait qu'une dissolution d'oxyde stanneux dans la potasse dépose, par l'évaporation, de l'étain métallique, et produit du stannate potassique; mais M. *Frémy* a trouvé que, lorsqu'on sature la potasse autant que possible par de l'hydrate stanneux, elle dépose à une certaine concentration de l'oxyde stanneux anhydre, et que si l'on fait bouillir de l'hydrate stanneux avec une quantité de potasse insuffisante pour le dissoudre, il arrive un moment où l'oxyde se convertit rapidement en une infinité de petits cristaux noirs, brillants et durs, qui sont de l'oxyde stanneux anhydre. Quand on chauffe ensuite ces cristaux jusqu'à 200° environ, ils produisent une vive décrépitation, se divisent, gonflent, et donnent lieu à une masse vert-olive, parfaitement identique à l'oxyde stanneux que précipite l'ammoniaque caustique à l'aide de l'ébullition dans le chlorure stanneux.

Lorsqu'on mélange une très petite quantité d'hydrate stanneux avec une dissolution faible de sel ammoniac, et qu'on évapore jusqu'à ce que le sel ammoniac commence à se précipiter, l'hydrate stanneux prend une très belle couleur rouge. M. *Frémy* considère ce dernier comme une troisième modification isomérique, ce qui cependant ne paraît pas être exact, puisqu'en le broyant dans un mortier, il reprend immédiatement la couleur olive ordinaire de l'hydrate stanneux anhydre.

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 28.
(2) Phil. Mag., XXII, 263.
(3) Nova Acta Acad. Cur., XIX, 528.
(4) Journ. de Pharm., III, 29.

Oxyde plombique. — M. *Behrens* (1) a obtenu de l'oxyde plombique cristallisé en exposant aux rayons directs du soleil une dissolution d'acétate plombique préalablement mélangée avec de l'ammoniaque caustique et filtrée. La partie intérieure du verre se tapisse, au bout de quelques heures, de petits cristaux incolores qui deviennent jaunes ou gris jaunâtre à mesure qu'ils grossissent. Ces cristaux, ainsi que l'oxyde jaune en général, donnent une poudre rougeâtre. Si, au contraire, on expose une dissolution semblable à l'obscurité dans une cave, elle dépose des cristaux d'acétate plombique polybasique.

M. *Calvert* (2) a obtenu de l'oxyde plombique cristallisé rose. Dans ce but, il dissout de l'oxyde plombique jusqu'à saturation dans une lessive bouillante de soude caustique de 1,4 D; l'oxyde dissous cristallise par le refroidissement en cubes roses, qui ont exactement la même composition que l'oxyde ordinaire. A 400°, ils décrépitent faiblement, gonflent et deviennent noirs. Ils conservent leur forme cristalline quand on les chauffe au rouge, mais deviennent jaune de soufre. L'oxyde rose produit une poudre qui a la couleur rougeâtre ordinaire, mais il se dissout très difficilement dans l'acide nitrique concentré ou étendu. L'oxyde plombique, précipité par voie humide au moyen de la potasse, que l'on jette, après les lavages convenables et la dessiccation, dans un alcali caustique fondu, devient rouge comme le minium, et conserve cette couleur après les lavages. Entre 300° et 400°, il devient brun foncé, et garde cette couleur après le refroidissement. Quand on le chauffe au-delà de 400°, il devient jaune de soufre pendant le refroidissement. M. *Calvert* croit avoir découvert, au moyen de ces expériences, deux nouvelles modifications isomériques de l'oxyde plombique.

Hyperoxyde plombique hydraté. — M. *Becquerel* père (3) prétend avoir trouvé un hydrate d'hyperoxyde plombique. Pour le préparer, il verse dans un tube de verre, fermé à la partie inférieure par une matière poreuse, ou bien dans un cylindre de porcelaine non vernissée, une dissolution saturée d'oxyde plombique dans la potasse caustique, le place dans un verre qui contient de l'acide nitrique, introduit dans chaque liqueur une lame de platine, et fait passer un courant électrique d'une seule paire à travers tout l'appareil, en réunissant le pôle positif avec le platine qui plonge dans l'alcali. Quand le courant n'est pas trop fort, l'hydrate d'hyperoxyde se dépose en poudre jaune et sur le platine et au fond du vase; si le courant est plus fort, le platine se recouvre d'hyperoxyde anhydre. Séchée à l'air, cette poudre jaune perd sa belle couleur, et en

(1) Id., IV, 18.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 253.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 405.

prend une analogue à celle de l'ocre. On peut la sécher dans le vide sans qu'elle éprouve un si grand changement de couleur, et particulièrement si on l'abrite de la lumière dès le commencement; elle commence à perdre de l'eau au-dessus de 30°; à une température supérieure, elle la perd entièrement, et se convertit en oxyde brun. D'après l'analyse de M. *Becquerel*, elle est composée de $\dot{\bar{H}}\,\ddot{Pb}$.

M. *Frémy* (1) a montré que, lorsqu'on chauffe au rouge obscur un mélange d'oxyde plombique et de peu d'hydrate potassique, le premier s'oxyde aux dépens de l'air jusqu'à ce que l'alcali soit saturé d'hyperoxyde plombique; la même chose a lieu quand on chauffe un mélange d'oxyde plombique et d'autres bases. Lorsqu'on fond dans un creuset d'argent de l'hydrate potassique ou sodique avec de l'hyperoxyde plombique, ils entrent en combinaison; si l'alcali est en excès, on peut dissoudre la combinaison sans qu'elle se décompose, et par l'évaporation, on obtient les combinaisons avec les deux alcalis en cristaux distincts. L'eau décompose ces combinaisons en précipitant l'hyperoxyde, et retenant en dissolution une combinaison avec excès d'alcali. Si l'on décante cette dernière, et qu'on y ajoute une nouvelle quantité d'eau, elle prend d'abord une couleur rouge foncé, puis elle dépose de l'hyperoxyde. M. *Frémy* désigne en conséquence l'hyperoxyde de plomb par *acide plombique*, et les combinaisons des deux oxydes avec les bases par *plombites* et *plombates*.

OXYDES DU BISMUTH. — Dans le Rapport précédent, pag. 68, j'ai fait un extrait des recherches de M. *Arppe* sur les oxydes du bismuth, sans chercher à les envisager d'un point de vue théorique quelconque. Un essai de ce genre a été fait actuellement (2), et il paraît que les nombreux degrés d'oxydation du bismuth découverts par M. *Arppe* suivent exactement la même série d'oxydation que l'antimoine. Ils consistent en un oxyde supérieur, l'acide bismuthique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}i}$, qu'il a obtenu dans deux modifications différentes, dont l'une est brune et l'autre jaune, et qui se combinent toutes deux avec les alcalis, bien que l'affinité pour ces bases soit faible, et de plus en combinaisons entre l'acide bismuthique et l'oxyde bismuthique en proportions variées, savoir, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Bi} = \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}i} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}i}$, correspondant à l'antimoniate antimonique (le ci-devant acide antimonieux), $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}i}{}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}i}$ et $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}i}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{B}i}{}^3$, qui sont les proportions les plus ordinaires entre un acide et une base. Comme j'ai développé ce sujet à fond, à l'occasion du bismuth, dans la nouvelle édition allemande de mon Traité de chimie, il suffit ici d'établir le fait. La raison que ces rapports ont échappé à l'auteur de cette recherche, qui est très bien faite du reste, est qu'il avait la con-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 32.
(2) K. Vet. Akad. Handling., 1842, p. 141.

viation que l'oxyde bismuthique ordinaire ne contient que 1 atome d'oxygène ; d'où il est résulté que la composition à laquelle il a été conduit par l'analyse des combinaisons qu'il a découvertes paraissait plus embrouillée et moins probable.

M. *Frémy* (1) a aussi réussi à préparer l'acide bismuthique en chauffant au contact de l'air, dans un creuset d'argent, un mélange d'oxyde bismuthique et de soude caustique. La nouvelle combinaison était soluble dans l'eau à l'aide d'un excès de soude ; mais l'ébullition en précipitait un oxyde brun, qui était composé, d'après l'analyse de M. *Frémy*, de $\dddot{B}i$, c'est-à-dire $\dddot{B}i + \dddot{B}i$. Les détails de l'analyse n'ont pas été publiés, et il est probable, à en juger de la préparation, que ce précipité était la modification brune de l'acide bismuthique.

HYDROGÈNE BISMUTHÉ. — M. *Meurer* (2) a trouvé que, lorsqu'on dissout du zinc dans un mélange de chlorure bismuthique et d'acide chlorhydrique, il se dégage un gaz hydrogène qui, par la combustion, produit une tache grise sur la porcelaine ; que cette tache ne ressemble point à une tache d'arsenic, mais qu'elle se dépose au centre de la flamme, et qu'elle ne se dissout pas dans de l'hypochlorite sodique alcalin : cette tache se produisait encore, quand même on filtrait le gaz dans un tube rempli d'asbeste. La quantité de bismuth qui se dissout est beaucoup plus faible que celle de l'arsenic, mais elle est bien suffisante pour être déterminée avec certitude. Cette observation mérite d'autant plus d'être confirmée que le bismuth pourrait bien partager aussi cette propriété avec l'arsenic et l'antimoine, puisqu'ils se ressemblent sous tant d'autres rapports. M. *Meurer* ajoute qu'il est aussi parvenu à dissoudre du sulfure d'arsenic et du sulfure d'antimoine dans l'hydrogène.

M. *Mosander* (3) a eu l'occasion de faire la même remarque. Personne n'ignore que le sulfide arsénieux n'est pas attaqué par les acides. M. *Meurer* a mélangé une dissolution, qui dégageait de l'hydrogène arséniqué avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. Il doit en résulter un dégagement simultané d'hydrogène sulfuré et arséniqué, qui donne lieu, par la combustion, à du sulfide arsénieux. M. *Mosander* l'a obtenu en traitant du sulfide arsénieux ou antimonique, récemment précipités, par de l'acide sulfurique étendu et du zinc, et faisant passer le gaz dans un tube chauffé au rouge. Il paraîtrait, d'après cela, qu'avec le concours du zinc il se forme de l'hydrogène sulfuré et arséniqué qui accompagne l'hydrogène, et qui donne naissance à du sulfure métallique en traversant un tube chauffé au rouge.

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 30.
(2) Archiv. der Pharm., XXXVI, 33.
(3) Communication verbale.

OXYDE CUIVRIQUE ET SOUFRE. — On a prétendu qu'un mélange d'oxyde cuivrique et de soufre produit du gaz acide sulfureux sous l'influence de la chaleur; d'autres chimistes, qui ont voulu suivre cette méthode pour préparer ce gaz, n'en ont point obtenu. M. *Jordan* (1) a fait des expériences à cet égard pour éclaircir la question, et a trouvé que, lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de 2 poids atomiques d'oxyde cuivrique et 3 poids atomiques de soufre ou un peu plus, on obtient 2 poids atomiques de sulfure cuivrique et 1 poids atomique de gaz acide sulfureux; tandis que, lorsqu'on mélange 7 poids atomiques d'oxyde cuivrique et 1 poids atomique de soufre, on n'obtient pas trace d'acide sulfureux, mais 1 poids atomique de sulfate cuivrique et 3 poids atomiques d'oxyde cuivreux. Entre ces deux proportions on obtient plus ou moins d'acide sulfureux, suivant qu'elles se rapprochent des premières ou des secondes.

OXYDE CUIVRIQUE ET POTASSE. — M. *Chodnew* (2) a fait connaître quelques expériences sur la solubilité de l'oxyde cuivrique dans la potasse. L'on sait que l'oxyde cuivrique avec le concours d'une chaleur rouge intense chasse un peu d'acide carbonique du carbonate potassique, et qu'il se dissout dans l'hydrate potassique fondu en donnant lieu à une masse bleue que l'eau décompose en potasse et en oxyde cuivrique. M. *Chodnew* a trouvé néanmoins qu'en faisant usage d'un grand excès de potasse on obtient avec l'eau une dissolution bleue, qui n'est précipitée ni par l'ébullition ni par une nouvelle quantité d'eau; elle renferme toutefois à peine sur 100 p. d'hydrate potassique 0,6 d'oxyde cuivrique. On peut aussi obtenir par voie humide une dissolution qui contienne du cuivre, en versant quelques gouttes d'un sel cuivrique dans une lessive potassique caustique et agitant; mais celle-ci ne contient, dans ce cas, que 0,25 d'oxyde cuivrique sur 100 p. d'hydrate potassique. Il ne faut pas perdre de vue, à l'occasion de ces dissolutions d'oxyde cuivrique dans la potasse, qu'une foule de matières organiques rendent l'oxyde cuivrique soluble dans la potasse, par exemple, l'amidon, le sucre, la gomme, l'albumine, la colle, etc., etc. Les matières animales lui communiquent une couleur lilas; mais l'amidon, la gomme et le sucre, une couleur bleue.

M. *Chodnew* a remarqué, en outre, que, lorsqu'on fond l'hydrate potassique dans un vase de cuivre, à l'abri du contact de l'air, il se forme une combinaison qui est rouge après le refroidissement. L'eau la décompose; mais il reste une petite quantité d'oxyde cuivreux, à l'état de dissolution incolore avec la potasse, qui peut y être découvert par l'hydrogène sulfuré. L'oxydation du cuivre paraît s'effectuer aux dépens de l'eau

(1) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 222.
(2) Id., 212.

de l'hydrate potassique; ce dernier donne la même combinaison par la fusion avec l'oxyde cuivreux : elle bleuit au contact de l'air.

Oxyde cuivrique et ammoniaque. — MM. *Malaguti* et *Sarzeau* (1) ont décrit une combinaison d'oxyde cuivrique et d'ammoniaque qu'ils ont obtenue occasionnellement. On sait que l'hydrate cuivrique pur n'est pas soluble dans l'ammoniaque, et que les dissolutions bleues de cuivre dans l'ammoniaque sont des combinaisons d'un sel cuivrique avec l'ammoniaque, dans lesquelles la potasse, en se combinant avec l'acide du sel, précipite l'oxyde cuivrique, malgré la présence de l'ammoniaque dans la liqueur. Ils ont fait passer un courant de gaz ammoniac dans une bouillie formée avec du chromate cuivrique basique (dont nous reparlerons plus bas) et un peu d'eau, jusqu'à ce que tout le sel cuivrique se soit dissous, puis ils ont exposé la liqueur à un froid de plusieurs degrés, qui a déterminé la cristallisation du chromate cuivrico-ammonique. Le sel cuivrique basique qui avait été employé était $\dot{C}u^4 \dddot{C}r$, et le sel qui a cristallisé est $\dot{C}u^3 \dddot{C}r^2 + 5\,\bar{N}\bar{H}^3$; donc, 5 at. d'oxyde cuivrique sont restés dans la dissolution. L'eau-mère ayant été exposée à un froid encore plus grand, pour lui faire déposer tout le chromate possible, a été placée ensuite dans un exsiccateur sur de la chaux vive, et à côté d'un vase qui contenait un mélange de sel ammoniac et de chaux vive, pour que l'air de l'exsiccateur contînt une forte proportion d'ammoniaque. Au bout de plusieurs jours, la liqueur était arrivée à siccité, et avait laissé un mélange de cristaux bleu-outremer et de cristaux verts. Les premiers tombèrent en déliquescence, lorsqu'on enleva la chaux pour la remplacer par un peu d'ammoniaque concentrée, mais les seconds restèrent sans altération. On décanta le liquide formé par la déliquescence, on l'évapora dans un exsiccateur offrant les mêmes conditions que le premier, et l'on obtint de nouveau le sel bleu en belles aiguilles prismatiques fines et d'un beau bleu. D'après leurs analyses, il est composé de $\dot{C}u + 2\,\bar{N}\bar{H}^3 + \dot{\bar{H}}$. Il ne paraît pas qu'il ait été possible de décider si c'est une combinaison d'oxyde ammonique $= \dot{C}u + 2\,\bar{N}\dot{\bar{H}}^4 + 2\,\dot{\bar{H}}$ ou non. Ce sel est déliquescent et perd de l'ammoniaque à l'air. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose avec production de lumière et laisse un résidu de cuivre métallique. Quand on place plusieurs cristaux dans un creuset de platine, qu'on les chauffe en un point jusqu'à ce que l'incandescence commence en ce point, et qu'on ôte la lampe, le phénomène lumineux se propage à travers toute la masse, les cristaux s'allongent et se tordent, et quand l'incandescence cesse, il reste une masse de petits tubes de cuivre minces et tordus qui ont çà et là des taches d'oxyde.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 431.

NOUVELLE COMBINAISON DE CUIVRE ET DE PHOSPHORE. — M. *Casoria* (1) a trouvé que, lorsqu'on fait bouillir de l'eau avec du phosphore dans un matras, et qu'on fait passer les vapeurs dans une dissolution de chlorure, de nitrate ou d'acétate cuivrique, on obtient un précipité noir, qui est Cu^2P, et qui fond, à l'abri de l'air, aussi facilement que le sulfure antimonique, en formant une ou plusieurs boules métalliques jaune rougeâtre. Dans le nitrate cuivrique, il se forme d'abord un précipité noir, qui fond facilement, et plus tard, un jaune qui est moins fusible. Le sulfate cuivrique ne donne lieu qu'à un précipité de cuivre.

Quand on fait bouillir le phosphore dans des dissolutions alcooliques ou éthérées de ces mêmes sels, la même combinaison se forme, mais en plus grande abondance.

ARGENT. HYPEROXYDE ARGENTIQUE. — M. *Wallqvist* (2) a analysé l'hyperoxyde argentique, et l'a trouvé composé de 87,23 d'argent, et 11,77 d'oxygène $= \ddot{A}g$.

PRÉPARATION D'OXYDE ARGENTIQUE PUR. — M. *Gregory* (3) recommande la méthode suivante pour se procurer de l'oxyde argentique pur. Dissoudre l'argent ordinaire dans l'acide nitrique, précipiter par le sel marin, laver le précipité par décantation, le recouvrir, sans le sécher, d'une dissolution d'hydrate potassique de 1,25 D., agiter et porter à l'ébullition jusqu'à ce qu'il devienne noir, ce qui ne tarde pas à arriver. On en prend alors un essai qu'on dissout dans l'acide nitrique. Si la dissolution est claire, l'opération est terminée; dans le cas contraire, il faut décanter la lessive, broyer la masse dans un mortier, puis la faire bouillir dans la même lessive ou dans une nouvelle, jusqu'à ce que l'oxyde soit pur. L'oxyde est une poudre fine, noire et pesante qui se rassemble rapidement au fond du vase et qui, par conséquent, se laisse laver facilement par décantation. Les deux ou trois premiers lavages se font avec de l'eau bouillante, puis il faut prendre de l'eau froide, parce que, lorsque l'oxyde approche de la pureté, il a une grande disposition à surnager à la surface et empêche les décantations. Il faut éviter de le recueillir sur un filtre, parce qu'une grande partie y resterait attachée. L'oxyde sec est d'un noir pur, avec une faible nuance de noir bleuâtre. Il est beaucoup plus pesant et plus compacte que celui que la potasse précipite dans le nitrate argentique. La chaleur lui fait rendre l'oxygène et il reste de l'argent pur. M. *Gregory* fait remarquer que cette méthode présente en outre un avantage réel pour extraire l'argent du chlorure.

(1) Rendiconto delle adunanze et de lavori, etc., etc., de l'Académie des Sciences de Naples, n° 3, p. 83.

(2) Forhandl. vid de Skand. Naturf. 3e Möte, p. 483.

(3) Phil. Mag., XXII, 285.

ARGENTURE HYDRO-ÉLECTRIQUE. — M. *Mourey* (1) a trouvé que, pour prévenir le changement de couleur en jaune auquel les objets argentés par voie galvanique sont sujets au bout de quelques jours, il suffit de les recouvrir d'un mélange de borax pulvérisé et d'une dissolution de borax, de les faire sécher, les chauffer ensuite jusqu'à la fusion du borax, les plonger dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, de manière à enlever le borax, puis enfin les retirer, les laver et les sécher. L'argent sort de cette opération dans tout son éclat, et se conserve tant qu'il n'est pas exposé à des vapeurs sulfurées.

SUBOXYDE PALLADEUX.. — M. *Kane* (2) a découvert un suboxyde palladeux, qu'il prépare de la manière qui suit. On chauffe l'oxyde palladeux, précipité par le carbonate potassique d'une dissolution de chlorure palladeux, dans une cornue jusqu'au rouge naissant, et on le maintient à cette température tant qu'il donne du gaz. Dans cette opération, il perd de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxygène, et laisse une poudre noire, comme le noir de fumée, qui constitue ce suboxyde. Il est composé de 93,016 p. 100 de palladium, et 6,984 d'oxygène = $\dot{P}d$. Il ne perd tout l'oxygène et se réduit à l'état de palladium qu'à une chaleur rouge très intense. Il se réduit dans un courant d'hydrogène froid, en s'échauffant jusqu'à l'incandescence. Les acides le convertissent en oxyde palladeux qui se dissout, et palladium métallique qui ne se dissout pas. L'irisation que prend le palladium sous l'influence d'une légère chaleur est due à une pellicule de ce suboxide.

PLATINE; INFLUENCE DE QUELQUES GAZ SUR SON POUVOIR DE COMBINER DES GAZ. — M. *Dœbereiner* (3) a montré que l'éponge de platine a une tendance toute particulière à absorber du gaz ammoniac, et qu'elle peut en condenser 30 à 40 fois son volume. Dans cet état, elle ne peut plus enflammer l'hydrogène, et elle ne recouvre pas cette propriété tant qu'elle contient de l'ammoniaque. Si l'on expose l'éponge de platine dans un mélange de plusieurs gaz, elle absorbe l'ammoniaque jusqu'à entière saturation, sans mélange d'autres gaz, et si le platine est préalablement saturé d'un autre gaz, ce dernier en sera chassé par le gaz ammoniac.

M. *Schœnbein* (4) a trouvé que, lorsqu'on plonge un fil de platine pendant quelques instants dans de l'hydrogène sulfuré, phosphoré ou sélénié, il perd totalement la propriété, en étant chauffé à 100°, de devenir incandescent et d'enflammer un mélange d'hydrogène et d'air atmosphérique; il ne recouvre cette propriété que lorsqu'on en décape la surface au moyen d'une chaleur rouge-blanche, ou en la traitant par les acides.

(1) L'Institut, n° 498, p. 228.
(2) Phil. Trans. R. S. Lond., 1842, II, p. 276.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 165.
(4) Id., XXIX, 238.

Dans l'hydrogène telluré, arséniqué et antimonié, il ne perd cette propriété ni aussi vite ni aussi complétement; l'hydrogène carboné n'exerce qu'une faible influence. Ce changement est évidemment dû à la surface, bien qu'il ne soit pas visible à l'œil; il est très probable que, par une influence catalytique, le platine sépare une petite quantité de soufre, de phosphore ou de sélénium, qui cesse de se déposer dès que la force catalytique de la surface est détruite par cette couche, dont l'épaisseur peut n'être qu'infiniment petite. Les autres gaz n'agiraient probablement pas moins fortement, si l'on pouvait les obtenir sans qu'ils soient mélangés avec un grand excès d'hydrogène.

PURIFICATION DE L'OR. — M. *Levol* (1) s'est occupé de la purification de l'or, et a montré qu'on ne peut pas l'obtenir complétement exempt d'argent par la quartation. Si on le précipite par le sulfate ferreux, il arrive facilement qu'il soit mélangé avec du chlorure argentique que l'acide dissout; ce que l'on peut cependant prévenir en étendant la dissolution suffisamment avant d'ajouter le sel ferreux. L'acide oxalique donne un or pur, mais la précipitation est lente; la même chose a lieu avec l'acide arsénieux, pourvu que la dissolution ne soit pas trop acide.

La meilleure manière, d'après M. *Levol*, est de précipiter l'or par du chlorure antimonique; dans ce but on dissout l'or dans 4 p. d'acide chlorhydrique et 1 p. d'acide nitrique de 1,15 D. On sépare le chlorure argentique par le filtre, et l'on mélange la dissolution avec une quantité de chlorure antimonique égale au double du poids de l'or, et dissous dans une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que l'oxyde antimonique ne se précipite pas quand on étend la dissolution d'or avec de l'eau. On abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, on décante la partie claire, on lave l'or par décantation, d'abord une couple de fois avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau, et enfin on le fond avec un peu de salpêtre et de borax.

La dissolution antimonique contient de l'acide antimonique; si on l'évapore sur de l'antimoine, on obtient une augmentation dans la quantité de chlorure antimonique primitive, et l'on peut l'utiliser de nouveau pour le même usage.

SELS EN GÉNÉRAL. — SOLUBILITÉ DE QUELQUES SELS. — M. *Poggiale* (2) a fait des expériences sur la différente solubilité de quelques sels les plus employés, suivant la température entre 0° et 100°; il paraît avoir mis un soin tout particulier à obtenir des résultats exacts. Les tableaux numériques qui suivent comprennent la quantité de sel qui se dissout dans 100 p. d'eau à la température indiquée.

(1) Revue scientif. et industrielle, XIV, 304.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 463.

TEMPÉRATURE.	SULFATE ALUMINIQUE		ALUN ORDINAIRE		ALUN AMMONIQUE		SULFATE ZINCIQUE		SULFATE CUIVRIQUE		BORAX ORDINAIRE		CARBONATE POTASSIQUE.		SESQUI-CARBONATE POTASSIQUE		BICARBONATE POTASSIQUE	
	anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.	anhydre.	cristallisé.
0°	31,36	86,85	2,10	3,90	2,62	5 22	43,02	115,22	18,20	31,61	1,49	2,83	83,12	131,15	38,25	85,86	—	—
+ 10°	33,50	95,80	4,99	9,52	4,50	9,16	48,36	138,21	20,92	36,95	2,42	4,65	88,72	142,50	43,40	102,17	17,56	19,61
20°	36,15	107,35	7,74	15,13	6,57	13,66	53,13	161,49	23,55	42,31	4,05	7,85	94,06	153,70	48,02	118,22	20,73	23,23
30°	40,36	127,63	10,94	22,01	9,05	19,29	58,40	190,90	26,63	48,81	6,00	11,90	100,09	166,85	52,60	133,57	23,95	26,91
40°	45,73	167,65	14,88	30,92	12,35	27,27	63,52	204,05	30,29	56,90	8,79	17,90	106,20	180,07	57,13	154,54	27,05	30,57
50°	52,13	201,36	20,09	44,11	15,90	36,51	68,75	263,84	34,14	65,83	12,93	27,41	112,90	196,60	62,08	177,48	30,12	34,15
60°	59,09	262,63	26,70	66,65	21,09	51,29	74,20	313,48	38,83	77,39	18,09	40,43	119,24	212,35	66,90	202,46	33,36	37,92
70°	66,23	348,18	35,11	90,67	26,95	71,97	79,25	369,36	45,06	94,60	24,22	57,85	127,30	232,84	71,40	228,54	36,25	41,35
80°	73,14	467,30	45,66	134,47	35,19	103,08	84,60	442,62	53,15	118,03	31,17	76,19	134,25	252,57	76,19	259,93	39,57	45,24
90°	80,83	678,81	58,64	209,31	50,30	187,82	89,78	533,02	64,23	156,44	40,14	116,66	143,18	278,72	80,86	294,63	—	—
100°	89,11	1131,98	74,53	357,48	70,83	421,90	95,03	653,59	75,35	203,32	55,16	201,43	153,66	311,85	85,50	334,22	—	—
135°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	205,11	526,10	—	—	—	—

TEMPÉRATURE.	CARBONATE SODIQUE anhydre.	CARBONATE SODIQUE cristallisé.	SESQUICARBONATE SODIQUE anhydre.	SESQUICARBONATE SODIQUE cristallisé.	BICARBONATE SODIQUE anhydre.	BICARBONATE SODIQUE cristallisé.	CHLORURE MERCURIQUE.
0°	7,08	21,52	12,63	16,60	7,92	8,95	5,73
10°	16,66	61,98	15,50	20,53	8,88	10,04	6,57
20°	25,93	123,12	18,30	24,55	9,84	11,15	7,39
25°	30,83	171,33	—	—	—	—	—
30°	35,90	241,57	21,15	28,48	10,80	12,24	8,43
40°	—	—	23,95	32,51	11,76	13,35	9,62
50°	—	—	26,78	36,66	12,72	14,45	11,34
60°	—	—	29,68	40,97	13,68	15,57	13,86
70°	—	—	32,55	45,30	14,64	16,69	17,29
80°	—	—	35,80	50,32	—	—	24,30
90°	—	—	38,63	54,77	—	—	37,05
100°	—	—	41,59	59,48	—	—	53,96
104°,6	48,50	420,68	—	—	—	—	—

TEMPÉRATURE.	SEL MARIN.	TEMPÉRATURE.	GYPSE ANHYDRE.	TEMPÉRATURE.	NITRATE SODIQUE.
— 15°	32,73	0°	0,205	— 6°	68,8
— 10°	33,49	+ 5°	0,219	0°	79,75
— 5°	34,22	12°	0,233	+ 10°	84,30
0°	35,52	20°	0,241	20°	89,55
+ 5°	35,63	30°	0,249	30°	95,37
9°	35,74	35°	0,254	40°	102,31
14°	35,87	40°	0,252	50°	111,13
25°	36,13	50°	0,251	60°	119,94
40°	36,64	60°	0,248	70°	129,63
50°	36,98	70°	0,244	80°	140,72
60°	37,25	80°	0,239	90°	153,63
70°	37,88	90°	0,231	100°	168,20
80°	38,22	100°	0,217	120°	215,30
90°	38,87	—	—	—	—
100°	39,61	—	—	—	—
109°7	40,35	—	—	—	—

Il n'est pas nécessaire de dire que les sesquicarbonates et bicarbonates potassiques et sodiques anhydres ont été calculés d'après le résidu laissé par le carbonate anhydre après en avoir chassé toute l'eau; les sesquicarbonates ont été préparés par l'ébullition des bicarbonates. Les sels qu'on obtient, en faisant cristalliser ensemble 1 at. de carbonate et 1 at. de bicarbonate, n'ont pas la même solubilité; mais celle-ci n'a pas été déterminée.

M. *Poggiale* ajoute que chaque détermination de solubilité résulte de cinq à six expériences, et que le nombre porté sur le tableau est la moyenne de ces expériences. Ces données inspirent par conséquent une

grande confiance, et ce travail utile qui exige une grande patience et beaucoup de temps mérite des éloges.

Précipitation de sels métalliques par le charbon. — On sait que le charbon précipite plusieurs sels métalliques de leurs dissolutions. M. *Hellmann* (1) a entrepris quelques expériences sur ce sujet, et prétend que cette précipitation est due aux matières inorganiques que le charbon contient, et qui auraient formé les cendres après la combustion de ce dernier ; ces matières se combinent avec l'acide, et précipitent l'oxyde métallique mélangé avec du charbon. Il a employé dans ces expériences du charbon de bois, du charbon d'os brut et bouilli avec de l'acide chlorhydrique, et du charbon de sang préparé de la même manière. Les sels soumis à ce traitement étaient le sulfate cuivrique, l'acétate ferrique, le chlorure ferrique, le chlorure plombique, le tartrate antimonico-potassique et le chlorure mercurique. Quand on ajoutait assez de charbon pour précipiter tout le métal, on avait dans la dissolution le sel formé de la base fournie par le charbon.

Dithyonates. — M. *Rammelsberg* (2) a examiné et décrit quelques dithyonates (hyposulfates) inconnus auparavant.

Dithyonate niccolique. On prépare ce sel en précipitant le sel barytique par le sulfate niccolique ; il cristallise en longs prismes verts très solubles dans l'eau, et contient 6 at. ou 32,98 p. 100 d'eau $= \dot{Ni}\,\dddot{\bar{S}} + 6\,\dot{\bar{H}}$.

L'ammoniaque caustique précipite dans la dissolution de ce sel une poudre bleue qui est du dithyonate niccolico-ammonique ; elle contient 3 équivalents ou 31,93 p. 100 d'ammoniaque $= \dot{Ni}\,\dddot{\bar{S}} + 3\,\bar{N}\bar{H}^3$. La dissolution saturée de ce sel dans l'ammoniaque caustique chaude dépose par le refroidissement lent de petits cristaux prismatiques d'une belle couleur bleue violacée, dont deux faces sont si larges que ces cristaux ont l'aspect de lames minces. L'eau les décompose en précipitant de l'oxyde niccolique, et dissolvant du dithyonate ammonique et de l'ammoniaque.

Dithyonate sesquicobaltico-ammonique. Quand on mélange une dissolution concentrée du sel cobaltique avec un excès d'ammoniaque et qu'on chauffe, il se forme un précipité vert et une dissolution violet-rougeâtre qui dépose par le refroidissement de petits prismes à 4 pans, qui ne tardent pas à perdre leur éclat et à devenir bruns. L'eau en sépare de l'oxyde sesquicobaltique vert, et retient en dissolution du dithyonate ammonique, d'une faible couleur rougeâtre, due à une petite quantité de sel inaltérée, dissoute dans de l'ammoniaque libre. Ce sel contient 5 équivalents ou 27,10 p. 100 d'ammoniaque, 2 at. ou 46,09 d'acide dithyonique, et 1 at. ou 26,51 p. 100 de sesqui-oxyde cobaltique $= \dddot{\bar{Co}}\,\dddot{\bar{S}}^2 + 5\,\bar{N}\bar{H}^3$.

(1) Buchner's Repert. Z. R., XXXI, 66.

(2) Pogg. Ann., XLVIII, 295, 472.

[illegible] on l'obtient à l'état de petits cristaux [illegible] d'une dissolution du sel zincique dans [illegible] Il renferme 2 équivalents ou 23,38 p. [illegible] = [illegible]. L'eau le décompose, et précipite [illegible].

[illegible] en dissolvant dans l'acide l'oxyde [illegible] et évaporant à une douce chaleur; il [illegible] qui sont $\dot{H}g\,\dddot{S}$. Il est peu [illegible] on la porte à l'ébullition; l'acide [illegible] Soumis à la distillation sèche, il produit du [illegible] et du sulfate mercurique.

[illegible] pas à l'état neutre sous forme so[illegible] avec les proportions conve[illegible] mais il se dépose du sulfate mer[illegible] un petit excès d'oxyde, il reste [illegible] pas, et qui est un sel basique [illegible] l'oxyde mercurique : l'acide chlorhydrique [illegible] de la chaleur avec un bruit d'effer[illegible], et mettant du mercure en [illegible]

[illegible] ammonique. Ce sel cristallise dans une disso[illegible] dans l'ammoniaque caustique en petits [illegible] brillants, dont les arêtes latérales sont tronquées; [illegible] et sont entièrement solubles dans l'eau. [illegible] 100 d'ammoniaque, et 1 at. ou [illegible] = $\dot{A}g\,\dddot{S} + 2\,NH^3 + \dot{H}$. Sous l'influence de la cha[illegible] d'abord de l'eau et de l'ammoniaque, puis un sublimé [illegible] de l'acide sulfurique libre, et il reste du sulfate [illegible]

[illegible] AVEC DES MÉTAUX. — MM. *Fordos* et *Gélis* (1) ont [illegible] de l'acide sulfureux liquide sur les métaux, qui décom[illegible] des acides.

Les amalgames de *potassium* et de *sodium* produisent, dans une dis[illegible] sulfureux dans l'eau, du dithyonite alcalin et du sulfure [illegible], tandis qu'il se dégage de l'hydrogène, qui a une odeur hépatique. [illegible] expériences avec les métaux, dont l'énumération va suivre, [illegible] le métal, à l'état de limaille, et de l'eau, dans des flacons successifs, dans lesquels le gaz passait, après avoir traversé

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 349; et Journ. de Pharm. et de Chim., [illegible]

de l'eau, pour y déposer l'acide sulfurique qu'il pouvait entraîner. Le métal se dissolvait peu à peu, et la partie non dissoute se dissolvait dans l'excès d'acide sulfureux, dans le flacon bouché, au bout de 10 à 12 heures. Le fer se dissout, comme l'on sait, en donnant lieu à des poids atomiques égaux de dithyonite et de sulfite ferreux, dont le dernier se dépose, par l'évaporation dans le vide, en petits cristaux verdâtres ou en poudre blanche. Il est très peu soluble dans l'eau pure; mais si celle-ci renferme de l'acide sulfureux libre, il se dissout facilement. Il s'oxyde avec une grande facilité, quand il est humide; mais à l'état sec, il se conserve bien. Si on laisse les cristaux avec un peu d'eau dans un flacon ouvert, jusqu'à ce que le tout ait pris une couleur rouge foncée, et qu'on bouche ensuite le flacon hermétiquement, la couleur rouge disparaît, et la masse prend la couleur des sels ferreux. Le sulfite ferreux contient de l'eau de cristallisation = $\dot{F}e\,\ddot{S} + 3\,\dot{H}$.

Quand la liqueur a déposé ce sel, et qu'on continue la concentration dans le vide, elle dépose d'autres cristaux, bien qu'il soit difficile de les obtenir, de dithyonite ferreux. Ceux-ci s'altèrent moins facilement à l'air; ils sont très solubles dans l'eau, et donnent une dissolution incolore qui absorbe l'oxygène de l'air avec moins d'avidité que lorsqu'elle contient du sulfite.

Par l'oxydation de l'oxyde ferreux au contact de l'air, il se forme un sel ferrique, dont l'acide ne tarde pas à se décomposer, de façon à donner lieu à du tétrathyonate ferreux, et cela par la même raison qu'un dithyonite en contact avec l'iode produit le même sel (Rapp. 1843, p. 20). Pour mettre cette réaction en évidence, ils ont versé goutte à goutte du dithyonite sodique dans une dissolution de chlorure ferrique, tant que la couleur violet foncé qui se produisait disparaissait rapidement, et ont obtenu du chlorure sodique et du tétrathyonate ferreux. On arrive au même résultat en mélangeant un sel ferrique neutre avec du dithyonite ferreux; les sels cuivriques font éprouver le même changement à l'acide, et donnent lieu à un sel cuivreux.

L'acide du tétrathyonate ferreux se décompose par l'évaporation en acide sulfurique, acide sulfureux et soufre libre, de sorte que l'on réussit rarement à obtenir un sel non décomposé dans le résidu.

Le *nickel* se dissout comme le fer, et donne du sulfite et du dithyonite niccolique. Le sulfite cristallise par la concentration de la liqueur verte, et se compose de $\dot{N}i\,\ddot{S} + 6\,\dot{H}$.

Quand le *zinc* se dissout, il devient d'abord gris et mat; la liqueur jaunit peu à peu, et prend une couleur analogue à celle du bichromate potassique. Le sulfite zincique commence ordinairement à se précipiter en flocons blancs. Abandonnée dans un flacon bouché pendant 8 à 10 heures,

Dithyonate zincico-ammonique. On l'obtient à l'état de petits cristaux prismatiques par le refroidissement d'une dissolution du sel zincique dans l'ammoniaque caustique chaude ; il renferme 2 équivalents ou 23,38 p. 100 d'ammoniaque = $\dot{Z}n\,\dddot{\bar{S}} + 2\,\bar{N}\bar{H}^3$. L'eau le décompose, et précipite de l'oxyde zincique.

Le *dithyonate mercureux* s'obtient en dissolvant dans l'acide l'oxyde mercureux, récemment précipité, et évaporant à une douce chaleur ; il cristallise peu à peu en cristaux blancs confus qui sont $\dot{\bar{H}}g\,\dddot{\bar{S}}$. Il est peu soluble dans l'eau pure, et noircit quand on la porte à l'ébullition ; l'acide nitrique le dissout facilement. Soumis à la distillation sèche, il produit du mercure, de l'acide sulfurique libre et du sulfate mercurique.

Le *dithyonate mercurique* n'existe pas à l'état neutre sous forme solide ; lorsqu'on cherche à combiner l'acide avec les proportions convenables d'oxyde, l'oxyde se dissout bien, mais il se dépose du sulfate mercureux à l'état cristallisé. Si l'on emploie un petit excès d'oxyde, il reste une poudre blanche qui ne se dissout pas, et qui est un sel basique $\dot{H}g^5\,\dddot{\bar{S}}^2$. La potasse en précipite l'oxyde mercurique ; l'acide chlorhydrique le dissout, et le décompose à l'aide de la chaleur avec un bruit d'effervescence en formant du sulfate mercureux, et mettant du mercure en liberté.

Dithyonate argentico-ammonique. Ce sel cristallise dans une dissolution chaude du sel argentique dans l'ammoniaque caustique en petits prismes rhomboïdaux brillants, dont les arêtes latérales sont tronquées ; ils deviennent gris à la lumière, et sont entièrement solubles dans l'eau. Ils renferment 2 équivalents ou 14,82 p. 100 d'ammoniaque, et 1 at. ou 3,89 p. 100 d'eau = $\dot{A}g\,\dddot{\bar{S}} + 2\,\bar{N}\bar{H}^3 + \dot{\bar{H}}$. Sous l'influence de la chaleur, ils donnent d'abord de l'eau et de l'ammoniaque, puis un sublimé de sulfate ammonique, de l'acide sulfurique libre, et il reste du sulfate argentique.

ACIDE SULFUREUX AVEC DES MÉTAUX. — MM. *Fordos* et *Gélis* (1) ont examiné l'action de l'acide sulfureux liquide sur les métaux, qui décomposent l'eau en présence des acides.

Les amalgames de *potassium* et de *sodium* produisent, dans une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, du dithyonite alcalin et du sulfure alcalin, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène, qui a une odeur hépatique. — *Fer.* Les expériences avec les métaux, dont l'énumération va suivre, consistaient à introduire le métal, à l'état de limaille, et de l'eau, dans des flacons successifs, dans lesquels le gaz passait, après avoir traversé

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 349 ; et Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 245 et 333.

de l'eau, pour y déposer l'acide sulfurique qu'il pouvait entraîner. Le métal se dissolvait peu à peu, et la partie non dissoute se dissolvait dans l'excès d'acide sulfureux, dans le flacon bouché, au bout de 10 à 12 heures. Le fer se dissout, comme l'on sait, en donnant lieu à des poids atomiques égaux de dithyonite et de sulfite ferreux, dont le dernier se dépose, par l'évaporation dans le vide, en petits cristaux verdâtres ou en poudre blanche. Il est très peu soluble dans l'eau pure; mais si celle-ci renferme de l'acide sulfureux libre, il se dissout facilement. Il s'oxyde avec une grande facilité, quand il est humide; mais à l'état sec, il se conserve bien. Si on laisse les cristaux avec un peu d'eau dans un flacon ouvert, jusqu'à ce que le tout ait pris une couleur rouge foncée, et qu'on bouche ensuite le flacon hermétiquement, la couleur rouge disparaît, et la masse prend la couleur des sels ferreux. Le sulfite ferreux contient de l'eau de cristallisation = $\dot{Fe}\ddot{S} + 3\dot{H}$.

Quand la liqueur a déposé ce sel, et qu'on continue la concentration dans le vide, elle dépose d'autres cristaux; bien qu'il soit difficile de les obtenir, de dithyonite ferreux. Ceux-ci s'altèrent moins facilement à l'air; ils sont très solubles dans l'eau, et donnent une dissolution incolore qui absorbe l'oxygène de l'air avec moins d'avidité que lorsqu'elle contient du sulfite.

Par l'oxydation de l'oxyde ferreux au contact de l'air, il se forme un sel ferrique, dont l'acide ne tarde pas à se décomposer, de façon à donner lieu à du tétrathyonate ferreux, et cela par la même raison qu'un dithyonite en contact avec l'iode produit le même sel (Rapp. 1843, p. 20). Pour mettre cette réaction en évidence, ils ont versé goutte à goutte du dithyonite sodique dans une dissolution de chlorure ferrique, tant que la couleur violet foncé qui se produisait disparaissait rapidement, et ont obtenu du chlorure sodique et du tétrathyonate ferreux. On arrive au même résultat en mélangeant un sel ferrique neutre avec du dithyonite ferreux; les sels cuivriques font éprouver le même changement à l'acide, et donnent lieu à un sel cuivreux.

L'acide du tétrathyonate ferreux se décompose par l'évaporation en acide sulfurique, acide sulfureux et soufre libre, de sorte que l'on réussit rarement à obtenir un sel non décomposé dans le résidu.

Le *nickel* se dissout comme le fer, et donne du sulfite et du dithyonite niccolique. Le sulfite cristallise par la concentration de la liqueur verte, et se compose de $\dot{Ni}\ddot{S} + 6\dot{H}$.

Quand le *zinc* se dissout, il devient d'abord gris et mat; la liqueur jaunit peu à peu, et prend une couleur analogue à celle du bichromate potassique. Le sulfite zincique commence ordinairement à se précipiter en flocons blancs. Abandonnée dans un flacon bouché pendant 8 à 10 heures,

la dissolution devient incolore, et dépose une infinité de petits cristaux prismatiques blancs de sulfite zincique ; les flocons qui s'étaient précipités prennent aussi une forme cristalline.

Le liquide renferme ensuite encore un peu de sulfite zincique, dissous dans l'acide sulfureux libre qui s'échappe par l'évaporation lente, et l'on obtient une nouvelle quantité de cristaux. Le sel est incolore, transparent et inodore ; par la distillation sèche, il donne de l'eau et de l'acide sulfureux, et laisse de l'oxyde zincique. Le sel sec peut se conserver ; quand il est humide, il se convertit bientôt en sulfate. Il est presque insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et contient 2 at. ou 19,23 p. 100 d'eau $= \dot{Zn}\ddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$.

La dissolution qui a produit ce sel dépose un peu de sulfate zincique par l'évaporation, et devient sirupeuse, mais ne donne point d'hyposulfite cristallisé. Si l'on continue l'évaporation soit dans le vide, soit par la chaleur, il se dépose du sulfure zincique et du sulfate zincique, et il se dégage de l'acide sulfureux.

Ils expliquent la formation de ces produits par la décomposition de 2 at. de $\dot{Zn}\ddot{S}$ en 1 at. de soufre libre, 1 at. de Zn S, 1 at. de $\dddot{S}$ et 1 at. de $\dot{Zn}\dddot{S}$; mais ils ne doutent pas qu'il se forme auparavant du trithyonate zincique dans la dissolution, car si l'on abandonne une dissolution concentrée de dithyonite zincique à elle-même dans un flacon, elle dépose continuellement du sulfure zincique, sans dégagement d'acide sulfureux ; ils croient qu'il se forme alors du trithyonite zincique, mais ils n'ont point expliqué comment cette transmutation peut s'opérer. On peut s'en rendre compte en admettant que 4 at. de $\dot{Zn}\ddot{S}$, qui contiennent 12 at. d'oxygène, absorbent 4 at. d'oxygène de l'air, c'est-à-dire 1 at. pour chaque atome de sel, d'où il peut résulter 1 at. de $\dot{Zn}\dddot{S}$, 1 at. de ZnS et 2 at. de $\dot{Zn}S^3O^5$.

Le *cadmium* se dissout dans l'acide sulfureux, et produit un dépôt abondant de sulfure cadmique d'un beau jaune. La dissolution renferme principalement du sulfite cadmique et une faible quantité de dithyonite qui, à ce qu'ils croient, se forme aux dépens de l'acide sulfureux et du sulfure cadmique. L'évaporation dans le vide fournit le sulfite en petits cristaux blancs, qui sont $\dot{Cd}\ddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$. Le dithyonite peut être évaporé jusqu'à consistance de sirop ; mais si l'évaporation se prolonge, il se décompose de la même manière que le sel zincique.

L'*étain* se comporte comme le cadmium ; mais, tandis que le sulfure cadmique se mélange à la dissolution, l'étain se recouvre de sulfure stanneux $\acute{Sn}$, qui entrave de plus en plus l'action de l'acide sulfureux. La dissolution renferme du sulfite stanneux et très peu de dithyonite ; l'acide sulfureux s'échappe quand on le chauffe, et la masse devient gélatineuse.

La partie gélatinisée devient brun-châtain par le sulfhydrate ammonique.

M. *Kœne* (1) a aussi publié quelques expériences sur la manière d'être de quelques uns des métaux que nous venons de mentionner à l'égard de l'acide sulfureux. Selon lui, il se forme des poids atomiques égaux de sulfite et de dithyonite; mais, en premier lieu, du sulfite et du sulfure, puis ce dernier se dissout dans l'acide sulfureux libre, de telle façon que 2 at. de sulfure métallique et 3 atomes d'acide sulfureux produisent 2 at. de dithyonite et 1 at. de soufre qui s'unit à 1 at. de sulfite pour former 1 at. de dithyonite. Il croit trouver une preuve de cette réaction dans la circonstance que l'on voit souvent du sulfure métallique se former et rester à cet état, quand on dissout du zinc ou du fer dans de l'acide sulfureux. Il a observé qu'une lame de fer décapé qui plonge dans de l'acide sulfureux étendu, renfermé dans un flacon bien bouché, se recouvre d'une pellicule de sulfure de fer et produit, dans la dissolution, du sulfite ferreux acide, qui restait, sans se saturer de fer, pendant plusieurs mois. L'acide dithyoneux n'est pas composé, selon lui, d'un double atome de soufre et de deux atomes d'oxygène; mais il est un acide sulfurique dans lequel 1 at. d'oxygène est remplacé par du soufre. Il développe à cette occasion des théories de ce genre sur la composition des acides tri-et tétrathyonique.

M. *Kœne* a employé l'alcool pour séparer le sulfite du dithyonite; le premier y est insoluble. Il attribue 4 at. d'eau au sulfite ferreux, c'est-à-dire 1 at. de plus que MM. *Fordos* et *Gélis* n'en ont trouvé, et prétend qu'on peut obtenir le dithyonite ferreux en cristaux fendillés qui contiennent 2 at. de sel et 5 at. d'eau de cristallisation.

Le sulfite ferreux, mélangé avec de l'eau et exposé à l'air, produit, d'après ses expériences, un sel ferrique basique de la couleur de l'ocre, composé de $\overset{\cdots}{\mathrm{Fe}}\,\ddot{\mathrm{S}} + 7\,\dot{\mathrm{H}}$. On peut aussi se procurer ce sel en saturant l'acide sulfureux par de l'oxyde ferrique hydraté et évaporant dans le vide; l'acide sulfureux s'échappe alors avec l'eau.

Il a trouvé, de plus, que, lorsqu'on mélange une dissolution d'hydrate ferrique dans l'acide sulfureux avec de la potasse, il se précipite un sel double peu soluble dans l'eau, composé de $\dot{\mathrm{K}}\,\ddot{\mathrm{S}} + \overset{\cdots}{\mathrm{Fe}}\,\ddot{\mathrm{S}}^2$.

ÉTAT DE NEUTRALITÉ DES PHOSPHATES ET DES ARSÉNIATES. — M. *Kœne* (2) a cherché, en outre, à nous faire connaître le véritable état de neutralité de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique, qui a lieu, selon lui, dans la combinaison de 1 at. d'acide avec 1 at. de base, car on ne doit calculer l'état de neutralité que de la composition. Que ces sels aient une saveur acide très prononcée et rougissent fortement le tournesol,

(1) Bulletin de l'Acad. royale des Sciences de Bruxelles, x, 52.
(2) Bulletin de l'Acad. royale des Sciences de Bruxelles, x, n° 8.

ne signifie absolument rien : cela vient de ce que ces acides ont une propriété électro-négative très prononcée, qui ne peut pas être détruite par un seul atome de base. Il trouve que j'ai commis une grave erreur en n'entrevoyant pas cela, et en considérant ces sels comme des sels acides, en dépit de la théorie. *Tot capita, tot sensus.*

CHLORATES. — MM. *Fordos* et *Gélis* (1) ont cherché à montrer que l'acide chlorique ne peut pas dissoudre le zinc ni le fer aux dépens de l'eau, sans en être réduit. Ceci a lieu surtout quand l'acide est étendu. Le métal s'oxyde aux dépens d'une partie de l'acide, pour se combiner à l'état d'oxyde avec l'autre partie; le chlore mis en liberté se combine avec une autre partie du métal, et la dissolution produit ensuite du chlorure argentique avec le nitrate argentique. M. *Gay-Lussac* a prouvé cependant que l'acide concentré dissout le zinc avec un vif dégagement de gaz. Il y aurait donc ici une réaction analogue à celle de l'acide nitrique étendu, qui produit, avec le zinc et le fer, un peu d'ammoniaque.

M. *Wæchter* (2) a entrepris un travail d'un grand mérite sur les chlorates, dont un grand nombre étaient peu connus. Il a préparé en général les sels qui lui ont servi à cette étude, en saturant l'acide par la base ou par le carbonate, ou bien encore en décomposant le sel barytique par un sulfate.

Le *sel sodique* cristallise en cubes avec des facettes du tétraèdre ou du dodécaèdre. Il est anhydre, se dissout dans 3 p. d'eau froide, et dans une moins grande proportion d'eau chaude; il est peu soluble dans l'alcool. Il dégage de l'oxygène à peu près à la même température que le sel potassique, mais le résidu de chlorure sodique a une réaction alcaline.

Le *sel lithique* est très soluble et se prend en masse cristalline par l'évaporation dans l'exsiccateur. Les cristaux contiennent 1 at. ou 9,1 p. 100 d'eau. Il fond à + 50°, et produit, à 140°, de l'eau, de l'oxygène et un peu de chlore. Quand le dégagement de gaz a cessé, il reste du chlorure lithique alcalin.

Sel ammonique. La meilleure manière de le préparer est de décomposer le sel barytique par le carbonate ammonique. Il cristallise, dans l'exsiccateur, en cristaux primastiques pas bien déterminés, anhydres, très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool anhydre. A 102°, il se décompose tout à la fois en produisant une lumière rouge.

Le *sel barytique* s'obtient le mieux, en décomposant le chlorate potassique par un petit excès d'acide fluo-silicico-hydrique, et saturant l'acide, après l'avoir filtré, par du carbonate barytique. Il cristallise, avec production de lumière, en prismes rhomboïdaux terminés par deux faces, et renferme 1 at. ou 5,88 p. 100 d'eau, qui en est chassée à 120°; l'oxygène

(1) Journ. de Pharm., IV, 346.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXX, 321.

commence à se dégager à 250°; au-dessus de 400°, il fond et perd tout son oxygène. Le résidu de chlorure barytique est faiblement alcalin. Quand on le chauffe rapidement, il se décompose avec explosion.

Le *sel strontique* cristallise, d'une dissolution sirupeuse, dans l'exsiccateur, en grands cristaux pyramidaux anhydres, insolubles dans l'alcool, qui éclatent quand on les chauffe, et qui se liquéfient rapidement à l'air. Ils fondent au-dessus de 400°, et donnent de l'oxygène et un résidu alcalin de chlorure strontique.

Le *sel calcique* cristallise en prismes rhomboïdaux obliques terminés par une face oblique. Ils renferment 2 at. ou 14,1 p. 100 d'eau, et tombent en déliquescence à l'air. Ce sel se dissout facilement dans l'alcool, et communique une couleur rose à la flamme de ce dernier. Quand on le chauffe rapidement au-dessus de 100°, il fond dans l'eau de cristallisation; si, au contraire, on le chauffe lentement, il perd l'eau peu à peu sans fondre, et devient anhydre. A 400° environ, il entre en fusion ignée et perd alors l'oxygène.

Le *sel magnésique* présente une masse cristalline lamellaire, qui contient 6 at. ou 35,98 p. 100 d'eau. Il est déliquescent et très soluble dans l'alcool. Il fond à 40°, et commence à 120° à donner de l'eau, de l'oxygène et du chlore.

Le *sel manganeux* s'obtient facilement à l'état de dissolution au moyen du sel barytique et du sulfate manganeux. La dissolution supporte l'ébullition sans se décomposer; mais, à un certain degré de concentration, elle se décompose en hyperoxyde manganique, chlore et oxygène. Quand on mélange la dissolution avec de l'acide sulfurique étendu, elle devient d'un rouge intense par la formation de sulfate manganique; avec l'acide concentré, elle donne lieu à un précipité cristallin d'hyperoxyde, mélangé avec du sulfate manganeux qui est insoluble dans l'acide concentré.

Le *sel ferreux* peut s'obtenir de la même manière, et produit une dissolution peu colorée, qui ne tarde pas à foncer et à déposer du chlorate ferrique basique d'un brun-cannelle; la dissolution qui reste ensuite est rouge foncé et contient du chlorate et du chlorure ferrique.

Le *sel stanneux* se prépare aussi à l'état de dissolution, en dissolvant l'oxyde stanneux dans l'acide; mais au bout de quelques minutes, il s'échauffe et donne lieu à des détonations dans la dissolution, qui se convertit ensuite en une masse gélatineuse. Les détonations sont dues probablement à la réduction de l'acide à des degrés d'oxydation inférieurs, qui explosionnent par l'échauffement de la masse.

Le *sel zincique* peut être obtenu à l'état d'une masse cristalline, qui renferme 6 at. ou 31,82 p. 100 d'eau. Il est déliquescent et très soluble dans l'alcool; il fond à 60° et commence, à une température un peu plus

élevée, à donner de l'eau, de l'oxygène et du chlore, et laisse finalement un résidu d'oxyde zincique.

Le *sel cadmique* forme des cristaux prismatiques déliquescents, qui contiennent 2 at. ou 11,45 p. 100 d'eau, et qui se dissolvent dans l'alcool. Il fond à 80°, et commence à se décomposer; à une température supérieure, il se réduit par la fusion en une masse grise, qui est un chlorure basique. L'eau en extrait du chlorure cadmique, et laisse un sel encore plus basique, qui se carbonate facilement à l'air, et dont l'eau dissout ensuite du chlorure cadmique.

Le *sel niccolique* cristallise en octaèdres réguliers d'un beau vert foncé, déliquescents à l'air, très solubles dans l'alcool, et qui contiennent 6 at. ou 32,34 p. 100 d'eau. Il fond à 80°; à 140°, il commence à dégager de l'eau, de l'oxygène et du chlore, et à 200° il reste un mélange d'hyperoxyde et de chlorure niccolique, qui devient gris-jaunâtre à une chaleur rouge obscur : cette couleur est due à du chlorure niccolique basique qui, à une chaleur supérieure, perd tout le chlore, et se convertit en oxyde gris d'argent.

Le *sel cobaltique* se comporte en tous points comme le précédent, mais il est rouge.

Le *sel plombique* supporte la concentration par l'ébullition, et cristallise en prismes rhomboïdaux, terminés par une face droite, qui contiennent 1 at. ou 4,59 p. 100 d'eau. Il est transparent et brillant; mais l'air le rend bientôt mat et opaque. Il n'est pas déliquescent; mais il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool. A 150°, il perd l'eau et se décompose à 200° tout à la fois avec effervescence, dégage du chlore et de l'oxygène, et laisse un résidu à moitié fondu, formé d'hyperoxyde plombique et de chlorure plombique, qui dégage de l'oxygène par la calcination, et qui donne pour dernier résidu un chlorure plombique basique jaune, d'une composition constante $= 2\,\mathrm{Pb}\,\mathrm{Cl} + \mathrm{Pb}$.

Le *sel bismuthique* peut être obtenu à l'état de dissolution ; mais il dépose par le refroidissement un oxyde de bismuth supérieur, et dégage de l'acide hypochloreux.

Le *sel cuivrique* cristallise difficilement dans une dissolution sirupeuse, et seulement quand on la refroidit fortement. Il présente des octaèdres réguliers vert foncé, qui sont rarement bien distincts, et qui contiennent 6 at. ou 31,95 p. 100 d'eau de cristallisation. Ce sel est déliquescent et soluble dans l'alcool. Il fond à 65°, et reste liquide après le refroidissement jusqu'à + 20°. A 100°, il dégage des bulles de gaz qui détonent une à une : c'est de l'acide chlorique anhydre qui s'échappe et qui laisse un sel basique vert, qui ne subit ensuite pas d'autre décomposition jusqu'à 200°. Le sel basique est insoluble dans l'eau ; mais il se dissout facilement dans

l'acide nitrique étendu, et sa dissolution ne précipite pas les sels argentiques, ce qui prouve qu'il ne renferme pas de chlorure.

Le *sel mercureux* cristallise, dans l'exsiccateur, jusqu'à la dernière goutte, en longs prismes transparents qui deviennent mats et opaques à l'air. Avant que le sel éprouve ce changement, il se dissout bien dans l'eau et l'alcool; mais après, il laisse un résidu blanc qui devient noir par l'ébullition. Le sel ne contient que de l'oxyde mercureux; à 250°, il dégage de l'oxygène, et laisse un chlorure mercurique basique, dont le chlorure peut être sublimé avant 370° en laissant un résidu d'oxyde mercurique.

Quand on évapore la dissolution de ce sel à siccité au bain-marie, on obtient le même sel insoluble dans l'eau. En reprenant par l'eau, celle-ci dissout tout ce qui peut se dissoudre, et laisse une poudre blanche qui a la même composition que le sel soluble. *Vauquelin* a décrit ce sel insoluble.

Le *sel mercurique* cristallise en tables, qui sont des octaèdres à sommets tronqués, et dont les faces qui les remplacent sont les plus grandes; il est basique, et renferme 2 at. d'oxyde, 1 at. d'acide et 1 at. ou 2,96 p. 100 d'eau. La chaleur le décompose, et donne lieu aux mêmes produits que le sel mercureux. Quand on le chauffe rapidement, il se décompose subitement et dégage aussi du chlore. L'eau le partage en un sel acide soluble et en un sel basique insoluble. Quand on le broie avec des corps inflammables, il déflagre, mais sans explosion.

Le *sel argentique* cristallise en prismes droits, terminés par une face droite, qui ne renferment pas d'eau; il se dissout dans 5 p. d'eau froide et dans l'alcool. Il explosionne quand on le chauffe rapidement; chauffé lentement, au contraire, il fond à 230°, et commence vers 270° à se décomposer en oxygène et en chlorure argentique. Quand il est mélangé avec des corps combustibles, il détone par le choc avec plus de violence que le sel potassique.

Sa dissolution dans l'ammoniaque caustique produit par l'évaporation du *chlorate argentico-ammonique*, qui cristallise en prismes très solubles dans l'eau et l'alcool, et qui contiennent 2 at. ou 15,19 p. 100 d'ammoniaque. Ce sel fond à 100°, et perd de l'ammoniaque qui s'échappe peu à peu; de sorte que, si la température ne s'élève pas au-dessus de 270°, il reste du chlorate argentique. Chauffé brusquement, il détone avec production de lumière; la dissolution de ce sel produit avec la potasse l'argent fulminant de *Berthollet*.

CHLORITES. — M. *Millon* (1) a étudié quelques chlorites. On les prépare au moyen de la base libre et de l'acide chloreux; ce dernier ne décompose pas les carbonates.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 306.

Sel potassique. Quand on mélange de l'hydrate potassique avec une dissolution d'acide chloreux dans l'eau, la couleur disparait; mais plusieurs circonstances prouvent que la combinaison n'a lieu qu'au bout d'une heure. Un excès d'acide chloreux produit une liqueur rouge, qui semble être un sel acide; l'excès d'acide s'échappe pendant l'évaporation au bain-marie, et l'on obtient une masse incolore et déliquescente. Plus l'évaporation est rapide, moins le sel se décompose. L'évaporation spontanée, ou dans le vide, ne produit qu'un mélange de chlorure potassique et de chlorate potassique. Le sel sec se convertit, à 160°, en chlorate et chlorure potassique, et devient jaune-verdâtre.

Le *sel sodique* ressemble au précédent; il est déliquescent, mais on peut le fondre sans l'altérer; cependant, à une température supérieure, savoir, à 250°, il devient aussi jaune-verdâtre.

Le *sel barytique* est très soluble; quand la combinaison entre l'hydrate barytique et l'acide chloreux est effectuée, on évapore par l'ébullition jusqu'à pellicule, puis on fait cristalliser la dissolution dans le vide sur de l'acide sulfurique. Quand l'évaporation est plus lente, il se décompose, quoique moins fortement que le précédent. Le sel anhydre se décompose à 235°.

Le *sel strontique* supporte mieux encore l'évaporation lente; il est déliquescent, et se décompose à 208°.

Le *sel plombique* s'obtient le plus facilement en précipitant le sel barytique par le nitrate plombique. Il convient d'ajouter au sel barytique un grand excès d'acide chloreux, et de ne pas ajouter plus de sel plombique qu'il ne peut s'en précipiter. Le précipité est d'un beau jaune de soufre et insoluble dans l'eau; à 126°, il se décompose avec une espèce d'explosion. L'hydrogène sulfuré le rend d'abord noir, puis blanc, et le transforme ainsi en sulfate plombique; les acides étendus le décomposent difficilement.

Le *sel argentique* se prépare en précipitant du chlorite potassique ou sodique, avec excès d'alcali, par du nitrate argentique. Le précipité est un mélange d'oxyde avec le sel précipité; on le porte à l'ébullition dans la liqueur même; on filtre pour séparer l'oxyde non dissous, et le sel en question se dépose, par le refroidissement, en écailles cristallines jaunes. Ce sel, qui, à l'état neutre, peut être bouilli impunément, ne supporte pas un excès d'acide chloreux sans en être converti en chlorure et en chlorate: il détone à 105°. Mélangé avec du soufre, il déflagre; le sel plombique jouit de la même propriété.

On n'a pas pu produire de combinaison avec l'oxyde mercurique.

IODATES. — M. *Millon* (1) a aussi examiné quelques iodates.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX. 407.

Le ***bi-iodate potassique*** contient 1 at. ou 2,31 p. 100 d'eau, qu'il commence à perdre à 130°, et qui s'échappe entièrement à 150°.

Le ***tri-iodate potassique*** renferme 1 at. ou 3,19 p. 100 d'eau $= \dot{K}\,\ddot{\bar{I}}^3 + \dot{\bar{H}}$, dont il perd 2,7 ou $\frac{5}{6}$ à 170°, et le $\frac{1}{6}$ qui reste au-dessus de 240°. M. *Millon* attache une importance théorique à ce $\frac{1}{6}$, qui équivaut à un peu plus de $\frac{1}{2}$ p. 100. On pourrait représenter la composition du sel à 170° par $5\,\dot{K}\,\ddot{\bar{I}}^3 + (\dot{K}\,\ddot{\bar{I}}^3 + \dot{\bar{H}})$.

M. *Millon* a trouvé que l'iodate potassique ne donne pas lieu à un sel basique.

La combinaison de *bi-iodate potassique et de chlorure potassique* renferme 1 at. d'eau, d'après ses expériences, et la perte de cette eau rend les cristaux opaques à l'air. La combinaison formée de bi-iodate potassique et de bisulfate potassique contient 2 at. d'eau ou 2,28 p. 100; mais il la considère comme une combinaison de sulfate potassique neutre et d'acide iodique hydraté, avec un atome d'eau $= \dot{K}\,\dddot{S} + \dot{\bar{H}}\,\ddot{\bar{I}}$.

L'*iodate sodique* cristallise avec des proportions d'eau différentes. Le sel qui cristallise dans une dissolution qui a été évaporée à 70° ou au-dessus est anhydre. A une température inférieure, on obtient des sels qui sont déliquescents et qui, sur l'acide sulfurique, perdent de l'eau jusqu'à ce qu'il n'en reste que 2 at. ou 8,35 p. 100.

Le sel qui se forme en faisant cristalliser à +10°, et en abaissant peu à peu la température jusqu'à 0°, donne une cristallisation abondante qui renferme 16 p. 100 ou 42,15 p. 100 d'eau. M. *Millon* ajoute qu'il a aussi obtenu des sels avec 12 et 10 atomes d'eau; mais il n'indique pas leur forme cristalline ni la manière de les obtenir, et se borne à signaler que, dans le courant des expériences, on rencontre des combinaisons semblables.

Lorsqu'on fait cristalliser le sel à 20°, on obtient de grands octaèdres qui contiennent 6 at. ou 21,45 p. 100 d'eau, et, quand la liqueur est devenue moins saline, elle dépose des cristaux aciculaires qui contiennent 4 at. ou 15,4 p. 100 d'eau; finalement elle donne encore des houppes d'aiguilles cristallines renfermant 2 at. ou 8,35 p. 100 d'eau seulement.

Parmi ces divers hydrates, M. *Rammelsberg* avait découvert avant lui ceux à 2 et à 10 at. d'eau, et M. *Penny* celui avec 6 at. d'eau.

Iodate barytique. Quand on prépare ce sel au moyen de l'acide iodique et de l'eau de baryte, le sel neutre entraîne un peu de baryte en se précipitant, de sorte qu'il faut le faire bouillir avec un excès d'acide iodique pour le saturer, puis le laver avec de l'eau bouillante pour enlever l'acide. Si l'on prépare le sel barytique au moyen du nitrate ou du chlorure barytique, il y a toujours une petite quantité de ces derniers qui se préci-

pite avec le sel, et qu'il faut enlever de la même manière. La cause de ces précipités est probablement due à ce que les grains cristallins qui composent le précipité emprisonnent à leur formation un peu de la liqueur, et empêchent mécaniquement les lavages. Si cette supposition est exacte, il conviendrait de porphyriser le précipité avant de le faire bouillir avec l'acide. Le sel barytique est une poudre cristalline blanche qui contient 1 at. ou 3,57 p. 100 d'eau qui s'échappe à 130°.

L'*iodate strontique* renferme 1 at. ou 3,93 p. 100 d'eau.

L'*iodate calcique*, préparé par double décomposition, ne se précipite qu'au bout de quelques instants en petits cristaux brillants, qui contiennent 6 at. ou 21,74 p. 100 d'eau. Il s'effleurit lentement vers 60°, et perd 5 at. d'eau ou 18,11 p. 100 autour de 150°; à 190°, il perd le dernier atome, qui équivaut à 4,42 p. 100 du poids du sel séché à 150°.

L'*iodate magnésique* est cristallisable et contient 4 at. ou 16,14 p. 100 d'eau; à 150°, il perd 3 $\frac{5}{6}$ d'eau et conserve $\frac{1}{6}$ d'atome d'eau, ainsi que le sel potassique, qui ne s'échappe qu'à 210°. Quand le sel a perdu toute l'eau qu'il contenait, il est insoluble dans l'eau, et n'a pas pu être dissous complétement par une ébullition de 48 heures dans 500 fois son poids d'eau.

Iodate cuivrique. Lorsqu'on mélange une dissolution d'acide iodique avec une dissolution concentrée de nitrate ou de sulfate ammonique, il se forme un précipité d'iodate cuivrique formant un corps blanc-bleuâtre volumineux, qui se redissout si l'on agite la liqueur. Ce sel soluble semble contenir une plus grande quantité d'eau de cristallisation, qu'il ne tarde pas à perdre, et se précipite ensuite en petits grains cristallins bleus. Si les dissolutions sont étendues, le précipité cristallin bleu n'apparaît qu'au bout de quelque temps. Ce dernier est un sel neutre qui contient 1 at. ou 4,18 p. 100 d'eau; mais l'acide iodique produit avec l'hydrate cuivrique, lavé longtemps, ou avec de l'eau bouillante, ou bien conservé pendant un certain temps, une poudre olive-grisâtre, qui renferme la même quantité d'eau, qu'elle ne perd qu'à 270° ou 280°, tandis que l'eau du sel précédent s'échappe déjà entièrement à 230° et 240°. M. *Millon* a trouvé que cette poudre ne perd, au-dessous de cette température, que les $\frac{2}{3}$ de l'eau qu'elle contient. Les expériences ont donné 3,19 et 3,27 p. 100 d'eau, au lieu de 2,83, qui correspond à $\frac{2}{3}$ d'atomes; il attribue cet excès à des matières organiques. La formule du sel échauffé serait donc $3\,\dot{Cu}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I} + \dot{\bar{H}}$.

L'oxyde cuivrique, qui a été chauffé au rouge, se combine avec l'acide iodique, quand on l'agite avec une dissolution de ce dernier, sans changer d'aspect; mais si l'on porte à l'ébullition, il donne lieu à la combinaison olive mentionnée plus haut. Le sel noir contient aussi de l'eau, qu'il perd entre 270° et 280°, mais il n'en renferme que 2,6 p. 100 et 31,22 p. 100

l'oxyde cuivrique. il paraîtrait donc que ce sel est $3\,\dot{\mathrm{Cu}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{I}} + \dot{\mathrm{H}}$, qui, en théorie, contient 81,49 p. 100 de $\dot{\mathrm{Cu}}$ et 2,8 p. 100 de $\dot{\mathrm{H}}$.

M. *Millon* a des idées particulières sur la cause de ces fractions d'atomes. J'ai dit, plus haut, p. 42, à l'occasion de l'acide iodique, qu'il avait trouvé plusieurs degrés d'hydratation de l'acide iodique, et il considère ces sels cuivriques comme des sels basiques combinés avec de l'acide iodique à des degrés d'hydratation inférieurs, tels que $\dot{\mathrm{Cu}}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{I}} + \dot{\mathrm{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{I}}^2$, et $\dot{\mathrm{Cu}}^6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{I}} + \dot{\mathrm{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{I}}^2$; ce n'est cependant pas trop en harmonie avec les théories chimiques ordinaires, de supposer une combinaison d'un sel basique avec de l'acide libre, pour éviter l'explication simple de 1 at. d'eau avec plusieurs atomes de sel.

Je rappellerai enfin que M. *Rammelsberg* a aussi examiné ces sels il y a plusieurs années (Rapp. 1839, p. 229, éd. s.), et qu'il est arrivé pour plusieurs au même résultat, et que, dans d'autres, il a trouvé une différence dans la quantité d'eau, en particulier, dans le sel calcique, où le dernier atome d'eau lui a échappé, de sorte qu'il a considéré comme anhydre le sel qui a perdu 5 at. d'eau, et dans le sel cuivrique dans lequel il a trouvé 6,38 p. 100 d'eau ou 3 at. sur 2 at. de sel.

CHROMATES. — MM. *Malaguti* et *Sarzeau* (1) ont étudié quelques chromates et leur manière d'être à l'égard de l'ammoniaque.

Chromate cuivrique. Quand on dissout du carbonate cuivrique dans de l'acide chromique, il se forme, outre un sel basique insoluble, un sel soluble qui se décompose pendant l'évaporation, et qui est du *bichromate cuivrique.* Si, au contraire, on mélange des dissolutions bouillantes de chromate potassique neutre et de sulfate cuivrique, on obtient un précipité chocolat et une dissolution acide. Le précipité, lavé convenablement avec de l'eau bouillante et séché, se compose de 62,01 p. 100 d'oxyde cuivrique, 20,38 p. 100 d'acide chromique et 17,61 d'eau $= \dot{\mathrm{Cu}}^4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cr}} + 5\,\dot{\mathrm{H}}$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans le précipité encore humide et délayé dans un peu d'eau, le sel se dissout et produit un liquide d'un beau vert, qui, au-dessous de 0°, dépose des prismes rhomboïdaux d'un beau vert foncé, et souvent de 1 ou 2 centimètres de longueur. Ce sel est celui qui a été mentionné p. 77 $= \dot{\mathrm{Cu}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cr}}^4 + 5\,\mathrm{NH}^3 + \dot{\mathrm{H}}$; il perd rapidement de l'ammoniaque à l'air; l'eau le décompose en un sel basique insoluble et en chromate ammonique; une partie du sel se dissout dans l'excès d'ammoniaque. Il se décompose par la distillation sèche en décrépitant et étincelant, et dégage de l'eau et de l'ammoniaque.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 431.

On obtient le même sel en ajoutant de l'ammoniaque au bichromate cuivrique soluble.

Chromate zincique. Quand on traite le carbonate zincique par l'acide chromique, il se forme un corps jaune, cristallin, pulvérulent et insoluble, qui a la même composition que le sel cuivrique basique, dont nous venons de parler. Il renferme 62,66 d'oxyde zincique, 20,37 d'acide chromique, et 17,35 d'eau $= \dot{Zn}^4 \dddot{Cr} + 5 \dot{\bar{H}}$.

Lorsqu'on fait bouillir ce sel avec de l'acide chromique, tant qu'il s'en dissout, on obtient un sel zincique soluble qui ne cristallise pas par l'évaporation : il est composé de $\dot{Zn}^2 \dddot{Cr}^3$. D'après les expériences de M. *Kopp* (Rapp., 1843, p. 96), on sait qu'il existe un sel neutre cristallisé, de sorte qu'il est évident que ce sel n'est qu'un mélange de ce dernier avec du bichromate, qui le rend incristallisable.

Quand on fait digérer le sel basique, précipité par l'ammoniaque, dans un flacon fermé, qu'au bout de 12 heures on sature la liqueur par un courant de gaz ammoniac, puis qu'on fait digérer de nouveau pour saturer ensuite la liqueur, comme plus haut, et que l'on continue ainsi jusqu'à ce que le tout soit dissous, on obtient une liqueur dans laquelle on ajoute de l'alcool tant qu'il se forme un précipité, et qu'on sature, comme plus haut, de gaz ammoniac. On aperçoit finalement une infinité de petits cubes jaunes dans la liqueur, qui augmentent peu à peu, de manière à la rendre épaisse. Ces cubes sont du chromate zincique ammoniacal neutre $\dot{Zn}\dddot{Cr} + 2 N\bar{H}^3 + 5 \dot{\bar{H}}$; ils se dissolvent dans l'ammoniaque caustique, et en sont précipités par l'alcool. L'eau en sépare du chromate zincique basique et dissout du chromate ammonique, ainsi qu'une petite quantité du sel dissous dans l'ammoniaque libre.

Un mélange de chromate zincique soluble et d'un excès d'ammoniaque produit avec l'alcool un précipité abondant de cristaux microscopiques, de la forme de fougères. Ce sel est un sel double avec l'ammoniaque, et est composé de $N\dot{\bar{H}}^4 \dddot{Cr} + 2 \dot{Zn} \dddot{Cr} + 4 N\bar{H}^3 + 8 \dot{\bar{H}}$.

Chromate cadmique. L'acide chromique dissout le carbonate cadmique, et produit un sel acide qui, ainsi que le sel zincique, se compose de 1 at. de sel neutre et de 1 at. de bichromate, et qui est incristallisable.

Mais si l'on mélange la dissolution d'un sel cadmique avec une dissolution bouillante de chromate potassique, on obtient un sel basique que l'on fait bouillir dans de l'eau jusqu'à ce qu'il ne change plus de couleur. On obtient ainsi une poudre pesante d'une couleur orange-foncé, qui, sous le microscope, paraît formée de tables hexagones. Elle n'est pas entièrement insoluble dans l'eau, et lui communique une couleur jaune, bien que l'eau

n'en dissolve que fort peu. Elle contient 64,38 d'oxyde, 21,06 d'acide et 14,56 d'eau $= \dot{\mathrm{Cd}}^5 \dddot{\mathrm{Cr}}^2 + 8\, \dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

En opérant comme il a été dit à l'égard du sel zincique, on peut obtenir une combinaison cristallisée avec de l'ammoniaque ; cette combinaison est une poudre jaune cristalline, qui, à l'aide du microscope, paraît formée soit de pyramides hexagones, soit de prismes hexagones, terminés par trois faces. Elle est composée de $\dot{\mathrm{Cd}} \dddot{\mathrm{Cr}} + 2\, \overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^3 + 3\, \dot{\overline{\mathrm{H}}}$, et se comporte, sous l'influence de la chaleur, de l'air et dans l'eau, comme le sel zincique correspondant.

On obtient également, comme avec le sel zincique, un sel double avec l'oxyde ammonique, qui a la même composition, en traitant le sel cadmique soluble par l'ammoniaque.

Ils signalent, en outre, un sulfate correspondant, qu'on obtient en mélangeant du sulfate cadmique avec de l'ammoniaque, et précipitant par l'alcool $= \dot{\mathrm{Cd}} \dddot{\mathrm{S}} + 2\, \overline{\mathrm{N}}\, \overline{\mathrm{H}}^3 + 3\, \dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

Chromate niccolique. L'acide chromique dissout le carbonate niccolique, jusqu'à ce qu'il se soit formé du bichromate ; mais on ne réussit pas mieux qu'avec les précédents à obtenir un sel neutre ; car, lorsqu'on précipite du chromate potassique rouge par un sel niccolique neutre, tous deux bouillants, on obtient un précipité qui a la couleur du tabac d'Espagne, et qui ne présente pas de texture cristalline. Il renferme 58,60 d'oxyde niccolique, 20,33 d'acide chromique et 21,07 d'eau $= \dot{\mathrm{Ni}}^4 \dddot{\mathrm{Cr}} + 6\, \dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

Ce sel basique se convertit, au contact de l'ammoniaque caustique, en une poudre cristalline vert-jaunâtre, pesante, qui, sous le microscope, paraît formée de prismes droits rectangulaires. Elle se compose de $\dot{\mathrm{Ni}} \dddot{\mathrm{Cr}} + 3\, \overline{\mathrm{N}}\, \overline{\mathrm{H}}^3 + 3\, \dot{\overline{\mathrm{H}}}$. L'ammoniaque produit, avec le sel niccolique soluble, la même combinaison qu'avec le sel basique.

Chromate cobaltique. Le cobalt donne, par double décomposition, comme le précédent, un sel basique composé de $\dot{\mathrm{Co}}^3 \dddot{\mathrm{Cr}} + 4\, \dot{\overline{\mathrm{H}}}$, d'après leurs analyses. Avec l'ammoniaque, il donne lieu à un mélange de deux combinaisons, dont l'une cristallise en aiguilles jaune-orange, et dont l'autre est une masse rouge-rubis transparente, qu'ils n'ont pas réussi à séparer complétement. La combinaison jaune était probablement un sel de sesquioxyde ammoniacal.

Chromate magnésico-ammonique. Quand on sature le bichromate magnésique par de l'ammoniaque, on obtient, par l'évaporation, des cristaux jaunes transparents, isomorphes avec le sulfate double correspondant, et qui sont composés de $\overline{\mathrm{N}}\, \dot{\overline{\mathrm{H}}}^4 \dddot{\mathrm{Cr}} + \dot{\mathrm{Mg}} \dddot{\mathrm{Cr}} + 6\, \dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

Le but qu'ils avaient en vue, en étudiant ces sels, était de montrer que

ces combinaisons d'ammoniaque et de sels métalliques sont composées d'un sel ammonique et d'une combinaison de l'oxyde métallique avec l'ammoniaque. Ces chimistes ont traité ce sujet en entrant dans des détails minutieux, et ont cherché à mettre leur opinion plus en évidence au moyen d'une espèce de perfectionnement des formules chimiques, qui oblige à relire le texte plusieurs fois avant de le comprendre. D'un autre côté, ils ont entièrement oublié qu'il existe des sels dans lesquels la quantité d'eau nécessaire à la formation d'oxyde ammonique manque, que l'on peut obtenir plusieurs de ces sels, sans changement notable de leurs propriétés, à l'état hydraté et anhydre, que le chlorure calcique, par exemple, se combine avec l'ammoniaque, que les sels qui se combinent avec l'ammoniaque se combinent en général aussi avec l'hydrogène phosphoré, et que cette catégorie de composés fait partie d'une grande classe de combinaisons particulières, dans laquelle l'admission d'oxyde ammonique est incompatible avec leur formation, et séparerait des combinaisons analogues en classes différentes.

Chromate manganeux basique. M. *Warrington* (1) a trouvé que, lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate manganeux avec une dissolution de chromate potassique neutre, surtout quand les dissolutions sont étendues, le mélange reste clair au premier instant, mais prend, plus tard, une couleur orange foncée ; il se forme ensuite peu à peu, à la surface et contre les parois du verre, un dépôt cristallin, qui se convertit en aiguilles fines brun-chocolat, et partant de centres communs. Quand la dissolution est plus concentrée, le sel se dépose plus rapidement, et est formé de grains arrondis. Ce dépôt est un sel basique $\dot{M}n^2 \dddot{C}r + 2 \dot{H}$. Il est brun cramoisi par transmission, et se dissout sans résidu dans l'acide nitrique ou dans l'acide sulfurique. La dissolution en est orange.

ANTIMONIATES. — M. *Frémy* (2) a signalé la propriété de l'acide antimonique de produire des sels basiques, dans lesquels 2 at. de l'acide sont combinés avec 3 at. de base, et d'autres, dans lesquels 1 at. de l'acide est combiné avec 2 at. de base. Il a préparé des sels de ce genre avec la potasse, qui sont cristallisables, mais il ne les a point décrits, et n'a pas indiqué comment il les obtient.

Sel sodique. Il a attiré l'attention sur le peu de solubilité de ce sel, qui peut être précipité d'une dissolution au moyen du sel potassique, et qui peut servir à indiquer la présence d'une très petite quantité de soude dans un sel potassique. Une liqueur contenant $\frac{1}{250}$ de son poids de soude en dissolution donne un précipité bien prononcé avec l'antimoniate potassique ; il ne paraît cependant pas au moment même où l'on fait le mélange, mais un in-

(1) L'Institut, nº 513, p. 366.
(2) Journal für pr. Chemie, XXIX, 86.

ant après. Si ce réactif pour la soude ne peut pas être employé en toute nfiance dans des déterminations analytiques, bien qu'il l'estime suffint dans certains cas, il est bien assez sûr dans des essais relatifs à l'industrie, où il importe de s'assurer si la potasse ou ses sels sont mélangés vec de la soude ou des sels sodiques.

M. *Wackenroder* (1) a étudié ces réactions de plus près. Il a trouvé ue, lorsqu'on mélange une dissolution étendue d'un sel sodique avec de l'antimoniate potassique, il ne se forme pas de précipité immédiatement ; mais les parois intérieures du verre ne tardent pas à se recouvrir de cristaux microscopiques, que l'on peut reconnaître à l'aide d'un grossissement ; ce sont des prismes carrés dont les angles solides sont tronqués. Sur de plus grands cristaux, on remarque souvent que l'une des faces sur les angles solides est plus grande que les autres. Quand la dissolution est très étendue et qu'on y verse un excès d'antimoniate potassique, on obtient des cristaux qui ont $\frac{1}{2}$ à 1 ligne de longueur, et qui présentent alors des tables quadrangulaires ou des prismes à pointements très obtus, ou bien encore des octaèdres très allongés, qui sont entrelacés de différentes manières. Dans une dissolution plus concentrée, le sel se précipite en flocons qui deviennent peu à peu cristallins. Une dissolution qui renferme $\frac{1}{1000}$ de carbonate sodique donne, avec l'antimoniate potassique, après l'avoir agitée et l'avoir laissée reposer, un précipité cristallin bien distinct. La réaction est moins sensible quand la liqueur renferme une forte proportion de carbonate potassique ; cependant on peut, au bout de 12 heures, reconnaître la présence de la soude dans une liqueur qui n'en renfermait que $\frac{1}{10000}$.

Antimoniate lithique. L'antimoniate potassique, d'après mes propres expériences, précipite aussi les sels lithiques. Le précipité est floconneux et devient, plus tard, cristallin. Il est beaucoup plus soluble que le sel sodique, de sorte qu'on n'obtient pas de précipité dans une dissolution très étendue.

Antimoniate barytique. Ce sel, d'après M. *Wackenroder* (2), se précipite en flocons qui ne deviennent pas cristallins par le repos. Il est soluble dans un excès de chlorure barytique, de sorte que lorsqu'on verse une dissolution d'antimoniate potassique dans du chlorure barytique, le précipité se redissout au commencement. Si l'on ajoute ensuite une nouvelle quantité de chlorure barytique, le précipité se redissout encore. La dissolution, exposée à l'air, dépose à la surface de petits grains blancs qui ressemblent au frai de poisson.

L'*antimoniate strontique* est un précipité qui se comporte comme le

(1) Archiv. der Pharmacie, xxxv, 19.
(2) Id., p. 276.

sel barytique ; mais il présente des traces d'aiguilles cristallines et de grains dans la masse floconneuse. Il se dissout facilement dans le chlorure strontique ; le sel potassique trouble une dissolution de sulfate strontique.

L'*antimoniate calcique* se précipite aussi en flocons, qui ne deviennent pas cristallins, et qui se dissolvent dans le chlorure calcique. Une dissolution de gypse donne un précipité abondant.

Antimoniate magnésique. L'antimoniate potassique précipite le sulfate magnésique en flocons blancs, qui se redissolvent dans un excès du sel magnésique. Les flocons ne tardent pas à offrir un aspect cristallin tout-à-fait semblable au sel sodique ; cependant on distingue une forme différente à l'aide du microscope : ce sont des prismes rhomboïdaux obliques et courts, dont la surface oblique de la base est traversée selon la diagonale par une ligne foncée, comme si le cristal était partagé en deux : c'est un indice d'hémitropie, bien qu'on n'y observe pas d'angles rentrants.

L'*antimoniate aluminique* est un précipité floconneux volumineux, qui ne devient pas cristallin, et qui est soluble dans un excès d'alun.

Il résulte de ce travail que l'antimoniate potassique ne peut pas servir de réactif pour la soude, tant que le sel à examiner n'a pas été privé de lithine, d'ammoniaque, et des terres qu'il pouvait contenir.

COMBINAISONS DU NITRURE BORIQUE. — M. *Balmain* (1) a fait connaître un perfectionnement de la méthode qu'il a indiquée pour produire des combinaisons avec le nitrure borique. On mélange intimement 2 poids at. d'un sulfure métallique, 2 p. at. d'acide borique anhydre, 3 p. at. de soufre et 3 p. at. de cyanure mercurique, et l'on porte le mélange à une chaleur rouge-blanche intense dans un creuset couvert. On purifie le produit, qui est impur, en le faisant bouillir dans de l'acide chlorhydrique étendu, puis on le lave bien dans de l'eau bouillante, et on le fait sécher. Il a préparé des combinaisons de nitrure borique avec le potassium, le sodium, le zinc, le plomb et l'argent. Toutes ces combinaisons se ressemblent ; de sorte que ce qui a été dit dans le Rapport précédent, p. 54, à l'égard du nitro-borure potassique, peut aussi être appliqué à celles-ci.

D'après M. *Wœhler* (2) on peut obtenir une combinaison de ce genre et anhydre en fondant ensemble du cyanure ferroso-potassique et du biborate potassique fondu, ou du cyanure ferroso-sodique et du borax, faisant bouillir le produit avec de l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique, ensuite avec de la potasse, et derechef avec de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une masse grise un peu charbonneuse, qu'on fond à une chaleur modérée avec du salpêtre pour enlever le charbon, et qui est pure après avoir été lavée. Quand on la brûle avec de l'oxyde cuivrique, elle dégage le nitrogène à l'état d'oxyde nitrique.

(1) Phil. Mag., XXIII, 72.
(2) Correspondance privée.

Sels potassiques. — Iodure potassique. — M. *Freundt* (1) a indiqué ne nouvelle méthode pour préparer l'iodure potassique, qui consiste à aturer de l'hydrate potassique avec de l'iode, jusqu'à ce qu'il commence à se colorer, à évaporer à siccité, à réduire le sel en poudre fine, à le élanger avec $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{7}$ de poussière fine de charbon, et à chauffer le méange lentement dans un creuset couvert, jusqu'à ce que l'acide iodique oit réduit par la poussière de charbon, opération qui s'effectue très facilement. On dissout le résidu dans l'eau, on filtre pour séparer le charbon, et l'on évapore à siccité.

Sulfate potassique. — M. *Mitscherlich* (2) a décrit et dessiné des cristaux de sulfate potassique pur qui avaient la forme de rhomboèdres, et qui se comportaient à l'égard de la lumière polarisée comme des rhomboèdres. Ce sel avait été produit dans une fabrique à Glasgow.

Sels doubles avec le sulfate potassique. — M. *Reinsch* (3) a décrit deux sels doubles de sulfate potassique. L'un d'eux, qui serait composé de $\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + \dot{K}\,\dddot{S}^2$, a été décrit auparavant par M. *Jacquelain* (Rapp., 1840, p. 67), qui l'a envisagé d'un point de vue beaucoup plus exact, savoir, selon la formule $2\,\dot{K}\,\dddot{S} + \dot{\bar{H}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$; car on ne peut pas admettre une combinaison de bisulfate potassique avec du nitrate potassique neutre.

L'autre sel est composé de 1 at. de bichromate potassique et de 1 at. de sulfate $= \dot{K}\,\dddot{S} + \dot{K}\,\dddot{Cr}^2$, et s'obtient quand on verse un petit excès de bichromate potassique dans de l'acide sulfurique pas trop étendu. Le précipité qui se forme est de l'acide chromique mélangé avec le sel; on le laisse égoutter sur une brique; on l'arrose avec un peu d'eau qui enlève l'acide, et laisse un sel jaune qu'on dissout dans une petite quantité d'eau chaude. Cette dissolution dépose par le refroidissement des aiguilles quadrangulaires plates qui paraissent avoir une base rhomboïdale, et qui sont groupées en étoiles. La couleur de ce sel est plus pâle que celle du bichromate potassique, mais la saveur rappelle ce dernier. Quand on le chauffe, il dégage un peu d'eau, et devient rouge foncé; il fond et se réduit en un liquide brun foncé, qui, par le refroidissement, se prend en une masse qui a l'éclat métallique, qui devient d'un brun hépatique à l'air, et qui se dissout facilement dans l'eau; le sel cristallise sans altération dans cette dissolution.

M. *Reinsch* a cru observer que le bichromate potassique se combine avec l'acide nitrique, et forme une masse noire sirupeuse incristallisable, qui, à une concentration convenable, se prend en masse par le refroidis-

(1) Pharm. centr. Blatt., 1843, p. 845.
(2) Pogg. Ann. LVIII, 468.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 371.

sement en dégageant de l'acide nitreux, et qui, après cela, se compose de bichromate potassique et d'un peu de salpêtre.

ALUN DE FER. — M. *Juch* (1) cite comme un moyen sûr de se procurer de l'alun exempt de fer, de précipiter l'oxyde ferrique contenu dans une dissolution d'alun, au moyen d'un peu de foie potassique, de filtrer et de faire cristalliser.

DITHYONITE POTASSIQUE. — M. *Dœpping* (2) a découvert une méthode particulière de préparer du dithyonite potassique, qui semble fournir ce sel dans une modification isomérique différente de celle qu'on connaissait auparavant.

Il introduit dans une dissolution très étendue et bouillante de bichromate potassique de petites portions, à la fois, de foie potassique, préparé par voie humide, et qui contient un peu de dithyonite potassique, mais principalement du sulfure potassique; le soufre se convertit en acide dithyoneux aux dépens de l'acide chromique, et l'oxyde chromique se précipite : cet oxyde se précipite en masse gélatineuse, et épaissirait la liqueur par trop, si on n'avait soin, en commençant, de l'étendre suffisamment. On ajoute vers la fin un petit excès de foie, car, sans cette précaution, le sel s'oxyde pendant l'évaporation aux dépens de l'air, tandis que l'excès de foie se convertit précisément, par cette oxydation, en dithyonite. On concentre la liqueur filtrée par l'évaporation ; elle dépose, en premier lieu, un peu de sulfate potassique qu'on sépare, puis on continue l'évaporation, et l'on obtient, par le refroidissement, de grands octaèdres jaunes à base rhombe qu'on retire de la liqueur. Une nouvelle concentration produit des prismes hexagones jaunes plus petits, et terminés par deux faces. Si l'on concentre trop la dissolution du premier coup, elle se prend en masse formée d'aiguilles cristallines jaunes, pendant qu'elle se refroidit. Ces deux espèces de cristaux attirent l'humidité de l'air; les octaèdres sont les plus déliquescents; elles contiennent toutes deux de l'eau de cristallisation, et deviennent blanches quand on en chasse cette dernière. Les cristaux octaédriques contiennent 1 at. ou 8,62 p. 100 d'eau, et les cristaux prismatiques renferment sur 2 at. de sel 3 at. d'eau ou 14,4 p. 100. Les deux sels ont été soumis à des analyses exactes, et ont offert la composition du dithyonite potassique $= \dot{K}\ \ddot{\bar{S}}$.

HYPERCHLORATE ET CHLORATE POTASSIQUE. — M. *Marignac* (3) a étudié la formation de l'hyperchlorate potassique, au moyen du chlorate potassique exposé à une forte chaleur. Ses expériences ne confirment point l'opinion générale, qui consiste à croire que le chlorate se partage,

(1) Journ. für pr. Chemie, XXX, 479.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 172.
(3) Bibl. univ. de Genève, juin 1843.

sous l'influence de la chaleur, en hyperchlorate et en chlorite potassique, dont le dernier se divise en oxygène, qui se dégage, et chlorure potassique ; car, si l'on opère avec attention, c'est-à-dire en ayant soin de ne pas pousser la chaleur trop rapidement, ni trop longtemps, on peut obtenir une proportion d'hyperchlorate potassique plus forte que celle qui résulterait de cette décomposition. D'après l'opinion admise jusqu'ici, 100 p. de chlorate potassique se divisaient en 56 p. d'hyperchlorate, et 44 p. de chlorite potassique qui était détruit ; mais M. *Marignac* a obtenu 65 et même 66 p. 100 d'hyperchlorate. Pour arriver à la vérité, il a analysé le chlorate potassique dans plusieurs périodes de la décomposition il n'a jamais trouvé trace de chlorite potassique, mais toujours de l'hyperchlorate potassique, du chlorure potassique et du chlorate non altéré. Les expériences semblent donc démontrer que le sel se décompose directement en chlorure potassique et hyperchlorate potassique, et que le dégagement d'oxygène est dû ou bien à la décomposition de ce dernier, ou plus probablement à la décomposition simultanée de ce dernier et du chlorate potassique en oxygène et chlorure potassique ; car c'est un fait très ordinaire que des corps se métamorphosent à la fois de deux manières différentes. Le résultat le plus avantageux s'obtient quand on chauffe lentement, et qu'on interrompt l'opération quand le sel a perdu 4 $\frac{1}{2}$ p. 100 d'oxygène. Le résidu contient alors 64 à 65 p. 100 d'hyperchlorate, et 12 à 13 p. 100 de chlorate potassique non décomposé. Si l'on prolonge la décomposition jusqu'à ce qu'il se soit dégagé 8 à 9 p. 100 d'oxygène par exemple, ce qui revient à 6 $\frac{1}{2}$ litres sur 100 grammes de sel, alors tout le chlorate est décomposé, sans que la proportion d'hyperchlorate ait augmenté au-delà de 65 à 66 p. 100. Le second cas offre cependant l'avantage de fournir un hyperchlorate plus facile à purifier que lorsqu'il est mélangé avec du chlorate potassique. On peut s'attendre à obtenir, après les opérations de purification, 60 p. 100 d'hyperchlorate potassique pur.

Si l'on continue à chauffer, l'hyperchlorate potassique se décompose directement en chlorure potassique et oxygène, sans qu'il se forme des combinaisons intermédiaires.

Bromate et iodate potassique. — M. *Marignac* a prouvé, par des expériences du même genre, que le bromate et l'iodate potassique se décomposent directement sous l'influence de la chaleur, en oxygène et et bromure ou iodure, sans donner lieu à une trace d'hyperbromate ou d'hyper-iodate potassique.

Arsénite potassique. — M. *Riegel* (1) a saturé de l'hydrate potassique par de l'acide arsénieux, évaporé la dissolution à consistance de sirop, et

(1) Jahrb. für pr. Pharm., vi, 166.

l'a placée dans un flacon bouché, à un endroit chauffé à 30 ou 35°. Au bout de quelque temps il a trouvé le sel cristallisé, partie en cuboctaèdres et partie en prismes rhomboédriques. Ce sel se conserve bien dans l'air anhydre ; mais à l'air libre il attire l'humidité et se liquéfie.

En traitant de la même manière une dissolution saturée d'arséniate potassique, il a aussi obtenu des cristaux ; mais ils étaient trop petits pour pouvoir être déterminés.

CARBONATE POTASSIQUE. — M. *Wittstein* (1) a mentionné qu'il a trouvé des traces de chrome dans du carbonate potassique. Il a fait digérer une dissolution de ce carbonate potassique avec un peu de carbonate argentique, et la dissolution a pris une couleur grise. En évaporant la dissolution filtrée, il s'est déposé de petites paillettes contenant de l'argent, qui ont continué à se déposer jusqu'à ce que le sel fût sec, pour recommencer de nouveau après avoir dissous le résidu, et continuer ainsi plusieurs fois de suite, sans cependant que le sel potassique perdît tout l'argent. Le carbonate argentique et les précipités d'argent noirs ont été traités ensuite par du salpêtre et du charbon, à la chaleur rouge, et ont donné du chromate potassique nettement reconnaissable, bien qu'il fût en petite quantité.

Il ajoute, à cette occasion, que le carbonate argentique et le carbonate mercurique se dissolvent en petite quantité dans le carbonate potassique.

SELS SODIQUES. — PRÉPARATION DE SULFATE SODIQUE. — M. *Longmaid* (2) prépare le sulfate sodique en grand, comme produit accessoire du grillage des sulfures métalliques. On mélange le métal grossièrement pulvérisé avec du sel marin et une certaine quantité de soufre, et on le grille dans le four. Quand le grillage est terminé, on retire la masse, on dissout le sel dans de l'eau bouillante pour le séparer de l'oxyde métallique, on décante la dissolution, et comme elle contient une petite quantité de sels doubles de cuivre et de fer avec le sulfate sodique, on ajoute du lait de chaux par petites portions pour précipiter les oxydes métalliques ; après cela, on filtre et l'on évapore la dissolution pour la faire cristalliser. Quand il ne se dépose plus de sulfate sodique, on évapore la dissolution de sel marin à siccité pour employer ce dernier comme plus haut. Il a pris une patente pour ce procédé de grillage.

SULFATE LITHICO-SODIQUE. — M. *Mitscherlich* (3) a signalé qu'une dissolution qui renferme du sulfate sodique et un excès de sulfate lithique, dépose un sel double cristallisé, dont la forme est un rhomboèdre aigu.

SULFATE AMMONICO-SODIQUE. — Il a trouvé en outre (4) que le sulfate

(1) Buchner's Repert. Z. R., XXXI, 145.
(2) Chem. Gazette, 1843, n° 19, p. 528.
(3) Pog. Ann., LVIII, 470.
(4) Id., 469.

mmonique donne, avec le sulfate sodique, un sel double analogue, qu'il décrit et dessiné. Ce sel est composé de $\overline{N}\overline{H}^4\dddot{S} + \dot{N}a\dddot{S} + 4\dot{H}$.

Sels ammoniques. — Sulfate ammoniacal. — M. *Jacquelain* (1) a tudié le sulfate ammoniacal. On sait que M. *Rose* a découvert cette cominaison tant à l'état acide qu'à l'état neutre, et qu'il a analysé et étudié pécialement la dernière (Rapp. 1835, p. 166 éd. s., et 1840, 77). M. *Jacquelain* commence l'exposition de ses expériences en déclarant que tout e que M. *Rose* a fait sur cette combinaison est inexact, et il introduit, dans e jugement qu'il en porte, une fausse expression de bienveillance : ainsi, près avoir cité quelques assertions de M. *Rose*, avec ses propres termes, il ajoute : « Ces réflexions judicieuses, par M. *Rose*, ne sont rien moins que la condamnation de son procédé. » Avec tout cela, M. *Jacquelain* n'a point compris qu'il a étudié une combinaison différente de celle que M. *Rose* a décrite.

M. *Jacquelain* a préparé le sulfate ammoniacal au moyen de l'acide sulfurique anhydre et de gaz ammoniac ; il a chauffé le produit, formé du mélange de sel neutre et de sel acide, jusqu'à la fusion, dans un courant de gaz ammoniac, et a obtenu le bisulfate ammoniacal que M. *Rose* n'a point étudié. M. *Jacquelain* veut prouver que cette combinaison est la seule qui existe, et que la combinaison neutre, que M. *Rose* a cependant aussi préparée d'une autre manière, n'est pas autre chose que celle qu'il a examinée et qui avait condensé du gaz ammoniac dans ses pores, comme le font le charbon et l'éponge de platine. Il prétend avoir détruit la porosité par la fusion, et par suite, l'absorption d'ammoniaque, et a oublié que, non seulement les combinaisons d'ammoniaque, mais encore celles d'oxyde ammonique, perdent de l'ammoniaque à une certaine température et deviennent acides.

M. *Jacquelain* donne le nom de *sulfamide* au corps qu'il a obtenu par la fusion du sulfate ammoniacal dans le gaz ammoniac sec, nom qui est tout-à-fait impropre, car ce corps ne renferme point d'amide $\overline{N}H^2$, quelle que soit la manière dont on envisage sa composition.

D'après son analyse, il est composé de 3 équivalents d'ammoniaque et de 4 at. d'acide sulfurique anhydre $= 3\,\overline{N}H^3\dddot{S} + \dddot{S}$. Quand on le compare avec le bisulfate ammonique, on trouve qu'il correspond exactement au seul sel acide que l'on puisse obtenir, d'après les expériences de M. *Mitscherlich*, avec le sulfate ammonique, savoir : $3\,\overline{N}\overline{H}^4\dddot{S} + \dot{\overline{H}}\dddot{S}$, et il est évident pour tout le monde que M. *Rose* a étudié la combinaison neutre, et M. *Jacquelain* le bisulfate ammoniacal.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 293.

Ce dernier, préparé ainsi qu'on vient de le dire, est blanc, solide, cristallin dans toute sa masse et inaltérable à l'air. A une douce chaleur il donne un sublimé de sulfite ammonique et laisse un résidu de bisulfate ammonique. L'acide sulfurique donne de l'oxygène et une partie de l'ammoniaque de l'hydrogène pour former l'oxyde ammonique. Le bisulfate ammoniacal se dissout aisément dans l'eau et en abaisse la température. La dissolution peut le reproduire de nouveau à l'état cristallisé, mais on peut aussi l'en précipiter par l'alcool. La dissolution aqueuse rougit le tournesol, mais ne donne pas de précipité avec le chlorure barytique, quand la dissolution de ce dernier est mélangée avec un peu d'acide chlorhydrique. On peut même garder ce mélange plusieurs semaines sans qu'il se trouble. L'ébullition en précipite immédiatement du sulfate barytique. Si l'on sature la dissolution acide avec de l'ammoniaque, la combinaison neutre se forme sans donner lieu à de l'oxyde ammonique; car si l'on ajoute alors de l'eau de baryte ou du chlorure barytique, il se forme bien un précipité, mais celui-ci est d'une nature toute différente du sulfate barytique ordinaire, ainsi que nous le verrons plus bas, puisqu'il se dissout sans résidu dans de l'acide chlorhydrique étendu. Cette dissolution ne tarde cependant pas à se troubler.

COMBINAISONS DE SULFATE AMMONIACAL AVEC LE SULFATE BARYTIQUE ET LE SULFATE PLOMBIQUE. — M. *Jacquelain* a trouvé en effet que le bisulfate ammoniacal, saturé avec de l'ammoniaque, et en dissolution concentrée, produit avec le chlorure barytique un précipité abondant qui, au bout de quelques instants, prend la forme d'aiguilles cristallines soyeuses. L'analyse de cette combinaison a donné 2 at. de sulfate barytique et 1 at. de sulfate ammoniacal $= \overline{N}\overline{H}^3 \dddot{S} + 2 \dot{B}a \dddot{S}$. Elle est très soluble dans l'acide chlorhydrique; mais la dissolution ne tarde pas à éprouver une transmutation, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, dont il résulte du chlorure ammonique et du sulfate barytique qui se précipite.

Quand on mélange la dissolution de bisulfate ammoniacal avec de l'acétate plombique basique, elle produit un précipité floconneux blanc, insoluble dans l'eau. Ce précipité n'a pas été analysé; mais après les lavages convenables, on l'a décomposé dans l'eau par l'hydrogène sulfuré, qui a donné du sulfure plombique et une dissolution acide qui, saturée par de la baryte, n'a point produit de sulfate barytique, mais un sel soluble cristallisant en longues tables rectangulaires, partant d'un centre commun. Ce sel n'est pas le même que le précédent : cependant il donne de l'ammoniaque quand on le traite par la potasse caustique, et du sulfate barytique quand on le chauffe dans de l'acide chlorhydrique.

Il est bien à regretter que M. *Jacquelain* ait passé si rapidement sur cette réaction, qui est d'un haut intérêt. Par la décomposition du sel plom-

bique, il s'est formé évidemment un sulfate ammoniacal beaucoup plus acide que le bisulfate qu'il a examiné, et dans lequel l'ammoniaque n'est point à l'état d'oxyde ammonique.

CHLORATE AMMONIQUE. — On sait que le chlorate ammonique, abandonné à lui-même, explosionne tôt ou tard. M. *Wonfor* (1) en a fait l'expérience. Il avait préparé ce sel en mélangeant une dissolution bouillante de bitartrate ammonique avec une dissolution également bouillante de chlorate potassique, tant qu'il se précipitait de la crème de tartre, en refroidissant ensuite rapidement la liqueur, la filtrant pour séparer le sel potassique et évaporant à 38° jusqu'à une concentration convenable, en ayant soin de retirer de temps en temps le dépôt de crème de tartre. Le sel en question cristallisa en aiguilles ou en lames tout-à-fait semblables au sel potassique, et très soluble dans l'eau et l'alcool. Il introduisit les cristaux secs dans un flacon; quelques jours après, ils avaient pris une couleur jaune et répandaient une odeur irritant fortement le nez et les yeux, et qui n'avait point d'analogie avec celle de l'un des degrés d'oxydation du chlore. Un beau jour, ce sel fit explosion avec une violente détonation. Le flacon en renfermait 4 onces environ. Il introduisit alors une nouvelle quantité de sel, une once environ, dans un flacon surmonté d'un tube de dégagement pour les gaz, qui les conduisait dans du nitrate argentique, puis dans un appareil propre à les recueillir. Douze heures après que le gaz eut commencé à se déposer, le flacon explosionna avec la plus grande violence. La dissolution avait déposé du chlorure argentique, et le gaz recueilli était du nitrogène. En soumettant 5 grains à une légère chaleur, on les a décomposés, non toutefois sans une certaine violence, en chlore, nitrogène, acide nitreux et eau. Il en conclut que la décomposition spontanée est accompagnée de la formation de chlorure nitrique qui est la cause de l'explosion.

SELS BARYTIQUES. — IODURE BARYTIQUE. — M. *Labouré* (2) a avancé que la meilleure méthode de préparer de l'iodure barytique consiste à précipiter une dissolution d'iodure ferreux ou d'iodure zincique par une dissolution de sulfure barytique, préparé par la calcination du spath pesant et du charbon, à filtrer et à évaporer la liqueur.

PHOSPHATE BARYTIQUE. — M. *Chodnew* (3) a examiné le phosphate barytique, et prétend que l'on obtient un précipité de la même composition soit qu'on verse une dissolution de phosphate sodique dans du chlorure barytique, soit inversement qu'on verse du chlorure barytique dans du phosphate sodique. Le précipité est cristallin dans les deux cas, et la composition en est représentée par la formule $\dot{B}a^2\overset{.....}{\overline{P}} + \dot{\overline{H}}$. Il a trouvé, en outre,

(1) Phil. Mag., XXIII, 75.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 331.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 201.

que le pyrophosphate sodique produit un précipité amorphe dans le chlorure barytique, et que cette combinaison contient aussi 1 at. d'eau.

Arséniate barytique et strontique avec l'ammoniaque. — M. *Baumann* (1) a observé que, lorsqu'on mélange des dissolutions d'arséniate barytique ou strontique dans l'acide nitrique avec un excès d'ammoniaque et qu'on abandonne la liqueur à elle-même, le précipité volumineux qui se sépare en pemier lieu se convertit peu à peu en une poudre cristalline formée d'aiguilles, qui, vues au microscope, sont des tables et des prismes rhomboïdaux ; ceux du sel strontique sont souvent groupés ensemble. Le sel neutre, dans ces deux sels, est combiné avec 1 at. d'ammoniaque et 2 at. d'eau.

Sels calciques. — Trithyonate calcique. — M. *Baumann* (2) a préparé du trithyonate calcique en faisant digérer du dithyonate calcique avec du soufre. Le dithyonate calcique ne s'empare pas du soufre avec la même rapidité que le sel potassique (voy. pag. 29) ; cependant la transformation est achevée au bout de deux jours de digestion à une douce chaleur, sans que la liqueur jaunisse. Il se dépose un peu de sulfate calcique. En évaporant la liqueur à une douce chaleur, on obtient le sel sous forme d'une masse blanche et cristalline, qui devient humide à l'air. L'analyse de ce sel en a mis la composition en évidence.

Hypochlorite calcique. — M. *Mitscherlich* (3) a montré qu'une dissolution d'hypochlorite calcique qu'on mélange à la température ordinaire, avec de l'hyperoxyde manganique, de l'oxyde mercurique, de l'oxyde ferrique ou de l'oxyde cuivrique, dégage de l'oxygène d'une manière continue, jusqu'à ce qu'il ne reste que du chlorure calcique, tandis que la dissolution seule se conserve sans altération. Cette décomposition continue à une température base, à + 4°, par exemple, avec l'hyperoxyde manganique ; elle est très faible avec l'oxyde cuivrique, et n'a pas lieu du tout avec l'oxyde mercurique et l'oxyde ferrique calciné.

Arséniate ammonico-calcique. — M. *Baumann* (4) a produit un arséniate double de chaux et d'oxyde ammonique. On l'obtient en précipitant, par un petit excès d'ammoniaque caustique, une dissolution d'arséniate calcique dans l'acide nitrique. Le précipité floconneux se convertit, peu de temps après sa formation, en belles aiguilles, qui appartiennent au système rhomboïdal. Ce sel contient 10,5 p. 100 d'eau de cristallisation, et s'effleurit un peu à l'air. D'après l'analyse de M. *Baumann*, il est composé ($\dot{\text{A}}\text{m} = \text{N}\,\text{H}^4$) de $\dot{\text{A}}\text{m}^2\,\dddot{\text{A}}\text{s} + \dot{\text{C}}\text{a}^2\,\dddot{\text{A}}\text{s} + 2\,\dot{\text{H}}$.

(1) Archiv der Pharmacie, xxxvi, 299.
(2) Ibid., xxxiii, 289.
(3) Pogg. Ann., lviii, 471.
(4) Archiv. der Pharm. xxxvi, 36.

Sels magnésiques d'acide oxalique avec la potasse et l'oxyde ammonique. — M. *Kayser* (1) a examiné, sous la direction de M. *Rammelsberg*, les sels doubles que forme l'oxalate magnésique avec la potasse et avec l'oxyde ammonique.

Le *sel potassique double* s'obtient en versant, dans une dissolution d'oxalate potassique neutre, de petites portions à la fois d'oxalate magnésique, tant que le précipité se redissout, puis en ajoutant un peu d'oxalate potassique, portant le tout à l'ébullition et filtrant la liqueur bouillante, qui dépose, par le refroidissement, des cristaux laiteux en forme de verrues. Leur composition s'exprime par la formule $\dot{K}\,\dddot{\overline{C}} + \dot{Mg}\,\dddot{\overline{C}} + 6\,\dot{\overline{H}}$; ils renferment 27,85 p. 100 d'eau, mais s'effleurissent à l'air, de sorte que cette quantité d'eau diminue rapidement. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, et éprouve une décomposition partielle par l'ébullition, en vertu de laquelle l'oxalate magnésique se sépare.

On prépare le *sel ammonique double* de la même manière que le précédent, ou bien encore en saturant du bi-oxalate ammonique par du carbonate ammonique : cependant, dans ce dernier cas, la majeure partie de l'oxalate magnésique ne se dissout pas. Ce sel cristallise exactement comme le précédent, et s'effleurit aussi à l'air ; mais il a une composition très différente, qui est mise en évidence par la formule $\dot{Mg}\,\dddot{\overline{C}} + 6\,\overline{N}\,\overline{H}^4\,\dddot{\overline{C}} + 10\,\dot{\overline{H}}$. L'eau y entre pour 19,32 p. 100. Il est soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude ; mais la dissolution se trouble constamment par la séparation d'une petite quantité d'oxalate magnésique.

Sels aluminiques. — Sulfite. — M. *Gougginsperg* (2) a étudié le sulfite aluminique. L'hydrate aluminique se dissout dans de l'eau dans laquelle on fait passer un courant de gaz acide sulfureux, et produit une dissolution qui, par l'évaporation dans le vide sur de l'acide sulfurique, laisse une masse gommeuse. Quand on chauffe la dissolution aqueuse à 74°, elle dégage de l'acide sulfureux en abondance, et précipite une poudre blanche. La liqueur ne contient plus d'alumine, dès que l'acide sulfureux cesse de se dégager. Le précipité est un sel basique composé de $\dddot{\overline{Al}}\,\ddot{S} + 4\,\dot{\overline{H}}$, d'après son analyse ; il contient 30,13 p. 100 d'eau, qui s'échappe à 100° avec l'acide sulfureux. Après la calcination, il ne reste que de l'alumine pure. Délayé dans de l'eau et exposé au contact de l'air, il se suroxyde et se convertit en sulfate.

Sels cériques et lanthaniques. — M. *Hermann* (3) a trouvé que le sulfate potassique peut se combiner avec le sulfate céreux en plusieurs

(1) Pogg. Ann., LX, 142.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 132.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXX, 188.

proportions. Outre le sel ordinaire, qui est composé de 1 at. de chaque sel, on peut obtenir, suivant les proportions du sel céreux contenu dans la liqueur, des précipités composés de 3 $\dot{C}e\dddot{S} + 2\dot{K}\dddot{S}$ et de 2 $\dot{C}e\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$, blancs et pulvérulents.

Le *sulfate cérique* cristallise, d'après ses expériences, dans une dissolution qui contient un excès d'acide sulfurique, en prismes terminés par une face droite, composés de $\dddot{Ce}\dddot{S}^3 + 9\dot{H}$, et contenant 25,53 p. 100 d'eau. Exposé à la chaleur, ce sel gonfle, donne de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'oxygène, et il reste du sulfate céreux basique (?).

Il se décompose en se dissolvant dans l'eau, et laisse un sel basique jaune et insoluble qui, à la suite de 4 analyses, l'a conduit à la formule $\dddot{Ce}^3\dddot{S}^4 + 9\dot{H}$.

Le sel double avec le sulfate potassique se compose, d'après ses analyses, de $\dddot{Ce}\dddot{S}^3 + 2\dot{K}\dddot{S}$.

Il a aussi examiné un grand nombre de sels lanthaniques; mais ils étaient tous mélangés avec une trop forte proportion de sels didymiques pour qu'ils méritent d'être mentionnés ici.

SELS URANEUX. — M. *Rammelsberg* (1) a étudié une foule de sels de l'urane.

Le *bromure uraneux* n'a pas pu être obtenu à l'état anhydre. Quand on le prépare au moyen de l'hydrate uraneux et de l'acide bromhydrique, il cristallise dans l'exsiccateur en cristaux confus vert foncé, et l'eau-mère se dessèche autour d'eux en une masse saline verte qui est déliquescente à l'air. La formule des cristaux est $U\,Br + 4\dot{H}$; ils contiennent 20,65 p. 100 d'eau.

L'*iodure uraneux* se prépare de la même manière; mais il se convertit rapidement en iodure basique, et donne des cristaux noirs qui se dissolvent dans l'eau en la colorant en brun.

Le *fluosiliciure uraneux* se précipite dans la dissolution du chlorure par l'addition d'acide fluosilicico-hydrique; le précipité est vert-bleu, gélatineux, peu soluble dans l'acide libre, et n'est pas décomposé par la potasse caustique bouillante, quand il a été séché auparavant.

Le *cyanure uraneux* ne peut pas être obtenu en mélangeant du cyanure potassique avec du chlorure uraneux, tous deux en dissolution. L'oxyde uraneux se précipite, et l'acide cyanhydrique est mis en liberté.

Le *cyanure ferroso-uraneux* est un précipité brun-rouge qui s'obtient par double décomposition. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent pas, mais l'eau régale le dissout et en est colorée en vert. La potasse en sépare l'oxyde uraneux à l'aide de l'ébullition, et reconsti-

(1) Pogg. Ann., LIX, 10.

tue le cyanure ferroso-potassique. Quand on précipite le chlorure uraneux par un excès de cyanure ferroso-potassique, il se forme du cyanure ferrico-potassique et un précipité qui contient des poids atomiques égaux des deux métaux, plus une quantité insignifiante de potassium.

Le *sulfate uranoso-potassique* s'obtient, en mélangeant la dissolution de ces deux sels et évaporant, sous forme d'une croûte cristalline verte $= 2\,\dot{K}\,\dddot{S} + \dot{U}\,\dddot{S} + \dot{H}$, qui contient 2,88 p. 100 d'eau. Il est peu soluble dans l'eau, et dégage sous l'influence de la chaleur, avant d'arriver au rouge, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux.

Le *sulfite uranoso-ammonique* se prépare de la même manière; il présente des cristaux verts anhydres, composés de 1 at. de chaque sel. Il se dissout plus facilement que le précédent, mais la dissolution dépose un sel uraneux basique quand on la chauffe.

Le *sulfite uraneux*, qui se forme en mélangeant le chlorure avec du sulfite potassique neutre, est un précipité basique vert-gris $= \dot{U}^2\,\ddot{S} + 2\dot{H}$, qui contient 9,68 p. 100 d'eau. Pendant la précipitation, il y a un peu d'acide sulfureux mis en liberté dans la liqueur, qui dissout une petite quantité du sel; mais dans l'exsiccateur, il s'échappe de nouveau, et précipite le sel basique. Une très légère chaleur suffit pour le décomposer en oxyde uraneux et acide sulfureux.

Le *dithyonite uraneux* paraît ne pas exister. Le sel sodique précipite dans le chlorure un mélange du sel précédent et de soufre, tandis que de l'acide sulfureux se dégage. La liqueur filtrée est vert-gris, et précipite continuellement le même mélange quand on l'abandonne à elle-même.

Le *nitrate uraneux* paraît également ne pas exister.

Phosphate uraneux. Le *b* phosphate et le *c* phosphate sodique donnent tous deux un précipité vert, gélatineux, parfaitement semblable, qui est $\dot{U}^2\,\dddot{\overline{P}} + 3\dot{H}$, et qui contient 11,52 p. 100 d'eau; il est insoluble dans les acides étendus. L'acide chlorhydrique concentré en dissout une petite quantité, que l'eau précipite de nouveau. L'ammoniaque ne l'altère pas, mais la potasse en extrait l'acide, et met l'oxyde uraneux en liberté.

L'*hyperchlorate uraneux* s'obtient en saturant l'acide par l'hydrate uraneux; la dissolution est verte, et se réduit dans l'exsiccateur en un sirop, qui ne cristallise pas. Quand on évapore la dissolution à l'aide de la chaleur, l'oxyde uraneux se suroxyde aux dépens de l'acide.

Le *chlorate uraneux* se prépare de la même manière, mais a peu de stabilité; l'oxyde uraneux se convertit rapidement en oxyde uranique aux dépens de l'acide.

Le *bromate uraneux* paraît ne pas exister; une partie du brome se dégage immédiatement, et donne lieu à un bromure uranique basique ou à un bi-aci-bromure uranique.

L'*hyperiodate et l'iodate uraneux* sont des précipités vert-gris, qui se forment par double décomposition ; ils se suroxydent rapidement, et prennent une couleur blanche-jaunâtre.

Le *carbonate uraneux* se sépare, au moment de la formation du précipité, en acide carbonique, qui se dégage, et oxyde uraneux, ou sel basique, qui se précipite. Le carbonate ammonique en excès dissout cependant un peu d'oxyde uraneux, qui se précipite par l'évaporation.

L'*oxalate uraneux* est un précipité pulvérulent vert-gris $= \dot{U}\,\dddot{\bar{C}} + 3\,\dot{\bar{H}}$, qui contient 20,61 p. 100 d'eau.

Quand on fait bouillir ce sel avec de l'acide oxalique, il se combine avec une nouvelle quantité de ce dernier sans se dissoudre ni changer d'aspect, et se compose alors de $\dot{U}\,\dddot{\bar{C}} + \dot{U}\,\dddot{\bar{C}}^2 + 2\,\dot{\bar{H}}$, c'est-à-dire de 51,91 p. 100 d'oxyde uraneux, 41,22 d'acide oxalique et 6,07 d'eau.

Quand on arrose de l'hydrate uraneux avec de l'acide oxalique, employé en excès, il donne lieu à une dissolution verte ; mais si l'on ajoute de l'hydrate uraneux, tout ce qui s'était dissous se précipite.

Sel double avec la potasse. Quand on fait bouillir pendant longtemps de l'hydrate uraneux, récemment précipité, avec un excès de bi-oxalate potassique, la dissolution prend une faible coloration verte, et il se transforme en une poudre vert-gris composée de $\dot{K}\,\dddot{\bar{C}} + 5\,\dot{U}\,\dddot{\bar{C}} + 10\,\dot{\bar{H}}$, et renfermant 13 p. 100 d'eau.

Sel double avec l'oxyde ammonique. Il s'obtient de la même manière, mais il produit une dissolution vert foncé et rouge sur les bords, qui se réduit, par l'évaporation, en une masse cristalline verte, formée de $\dot{\bar{N}}\bar{H}^4\,\dddot{\bar{C}} + \dot{U}\,\dddot{\bar{C}} + \dot{\bar{H}}$, et renfermant 5,15 p. 100 d'eau.

Le *borate uraneux* est un précipité vert-gris, qu'on prépare en traitant le chlorure par le borax, et qui est de peu de durée ; la liqueur en extrait l'acide, et sépare l'oxyde uraneux.

Le *formiate uraneux* est un précipité vert-gris, qui se dissout dans un excès de formiate sodique en colorant ce dernier en vert ; mais il se précipite de nouveau quand on ajoute du chlorure uraneux, et la liqueur devient incolore.

L'*acétate uraneux* s'obtient en dissolvant l'hydrate dans l'acide acétique. Par l'évaporation, l'oxyde uraneux se précipite ; et si la dissolution est placée dans des circonstances qui facilitent une sur-oxydation, elle dépose des cristaux, groupés en forme de verrue, d'acétate uranico-uraneux.

Le *tartrate, uraneux* se précipite par l'addition d'acide tartrique dans la dissolution du chlorure, en poudre vert-grisâtre, $\dot{U}^3\,\overline{T}^2 + 6\,\dot{\bar{H}}$, qui renferme 13,84 p. 100 d'eau, dont les $\frac{3}{4}$ s'échappent à 100°, en laissant la

combinaison $2\,\dot{U}^3\,\overline{T}^2 + 3\,\dot{H}$; il se dissout en petite quantité dans l'acide tartrique libre, et n'en est pas précipité par un alcali. L'acide chlorhydrique le dissout aussi, et si l'on évapore la dissolution saturée, on obtient un sirop vert qui contient du bitrartre uraneux et du chlorure uraneux. Le sel basique se précipite de nouveau, quand on sature par un alcali la dissolution dans l'acide chlorhydrique.

On peut obtenir un *sel potassique double* en faisant digérer le sel précédent avec une dissolution concentrée de tartrate potassique, ou bien en faisant bouillir l'hydrate avec de la crème de tartre dans de l'eau. La dissolution est d'un brun foncé et dépose d'abord du bitartrate potassique, puis elle forme par la dessiccation une masse noire brillante. Quand on redissout cette dernière dans un peu d'eau et qu'on filtre pour séparer la crème de tartre, on obtient le sel pur, qui est composé de $2\,\dot{K}\,\overline{T} + \dot{U}^3\overline{T}^2 + 2\,\dot{H}$. La potasse précipite cette dissolution, mais l'ammoniaque ne la trouble pas. — Le *sel double avec l'oxyde ammonique* ressemble parfaitement au précédent.

L'*arseniate uraneux* présente une grande analogie avec le phosphate. La formule en est $\dot{U}^2\,\dddot{A}s + 4\,\dot{H}$; il renferme 12,53 p. 100 d'eau. L'acide chlorhydrique le dissout aisément, et donne une dissolution que l'eau ne précipite pas. Un excès d'ammoniaque le convertit en un sel vert-gris très volumineux ; la potasse en extrait l'acide.

L'*antimoniate uraneux* est un précipité vert, gélatineux, soluble, dans un excès de chlorure, et composé de $\dot{U}^5\,\dddot{S}b^3 + 15\,\dot{H}$; il contient 13,74 p. 100 d'eau. L'acide chlorhydrique fort le dissout à l'aide de la chaleur ; l'eau précipite de l'acide antimonique de cette dissolution. L'acide nitrique sur-oxyde et dissout l'oxyde uraneux, et met l'acide antimonique en liberté. Récemment précipité, l'hydrate potassique le décompose ; mais après la dessiccation, il ne l'attaque que faiblement.

Le *chromate uraneux* est un précipité brun-jaune, qui se redissout tant que la liqueur contient un excès de chlorure uraneux. Le précipité est un mélange d'oxyde chromique, d'oxyde uranique et d'oxyde uraneux, combinés avec de l'acide chromique ; la dissolution est jaune-rouge, et contient de l'oxyde uranique.

Le *molybdate uraneux* préparé par double décomposition est un précipité vert-noirâtre ; la dissolution dans laquelle il se forme est bleue. Le précipité colore pendant très longtemps les eaux de lavages en bleu, et se convertit finalement en molybdate uranico-uraneux.

Le *tungstate uraneux* est un précipité brun, composé de $\dot{U}^2\,\dddot{W}^3 + 6\,\dot{H}$.

L'acide chlorhydrique le colore d'abord en bleu, puis le dissout en se

colorant lui-même en vert ; l'acide sulfurique ne l'attaque pas. Quand il n'a pas été séché, la potasse en extrait l'oxyde et laisse l'oxyde uraneux ; dans le cas contraire, la décomposition n'est pas complète.

SELS URANIQUES. — SELS DOUBLES D'ACÉTATE URANIQUE. — M. *Wertheim* (1) a décrit l'acétate uranique, et plusieurs des sels doubles auxquels il donne lieu.

L'*acétate uranique* se prépare en dissolvant l'oxyde dans l'acide acétique. La dissolution est jaune ; quand elle est très acide, elle produit, par l'évaporation dans l'exsiccateur, des cristaux qui renferment des proportions d'eau variables, suivant la température. Au-dessous de + 10°, le sel cristallise en cuboctaèdres, qui contiennent 3 at. ou 12,2 p. 100 d'eau ; et vers + 20°, il affecte la forme de prismes rhomboïdaux, qui renferment 2 at. ou 8,47 p. 100 d'eau. Le sel octaédrique perd 1 at. d'eau à 100°, et les deux autres à 275° ; il est très soluble dans l'eau et l'alcool, et a une disposition toute particulière à former des sels doubles.

Le *sel double avec la potasse* cristallise en prismes carrés, terminés par 4 faces, et composés de $\dot{K}\,\bar{A} + 2\,\dddot{U}\,\bar{A} + 2\,\dot{H}$; ils contiennent 8,56 p. 100 d'eau. Par la calcination à l'air libre, il laisse du bi-uranate potassique $\dot{K}\,\dddot{U}^2$.

Le *sel avec la soude*, $\dot{Na}\,\bar{A} + 2\,\dddot{U}\,\bar{A}$, cristallise en tétraèdres anhydres, dont les angles solides sont remplacés par les 3 faces du dodécaèdre ; après la calcination, il laisse $\dot{Na}\,\dddot{U}^2$.

Le *sel avec l'oxyde ammonique*, $N\dot{H}^4\,\bar{A} + 2\,\dddot{U}\,\bar{A} + 6\,\dot{H}$, ne cristallise que dans la dissolution sirupeuse en aiguilles minces, longues et soyeuses ; il contient 10,4 p. 100 d'eau qui sont chassés à 100° ; l'alcool le dissout facilement.

Le *sel avec la baryte*, $\dot{Ba}\,\bar{A} + 2\,\dddot{U}\,\bar{A} + 6\,\dot{H}$, contient 9,46 p. 100 d'eau, et cristallise en petites paillettes jaunes, qui perdent cette eau à 275° et deviennent rouges. Il est très soluble dans l'eau, et laisse un résidu de $\dot{Ba}\,\dddot{U}^2$ après la calcination.

Le *sel avec la magnésie*, $\dot{Mg}\,\bar{A} + 2\,\dddot{U}\,\bar{A} + 8\,\dot{H}$, contient 13,53 p. 100 d'eau, qu'il perd à 275°. Il cristallise facilement soit par le refroidissement, soit par l'évaporation spontanée en prismes rectangulaires, terminés par des faces du rhomboctaèdre ; il se convertit en $\dot{Mg}\,\dddot{U}^2$ par la calcination.

Le *sel avec l'oxyde zincique*, $\dot{Zn}\,\bar{A} + 2\,\dddot{U}\,\bar{A} + 3\,\dot{H}$, contient 5,32 p. 100 d'eau, qu'il perd à 250° en devenant jaune sale ; il cristallise en prismes

(1) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 209.

jaunes, bien déterminés. Après la calcination, il laisse un mélange de $\dot{Zn}\,\dddot{\bar{U}}$ et de $\dot{U}\,\dddot{\bar{U}}$ d'une couleur verte.

Le *sel plombique*, $\dot{Pb}\,\overline{A} + \dddot{\bar{U}}\,\overline{A} + 6\,\dot{\bar{H}}$, contient 13,14 p. 100 d'eau, qu'il perd à 275°; il cristallise en aiguilles formant des houppes, et ne produit pas d'autres sels doubles avec l'acétate uranique, même quand celui-ci est en excès. Quand on le calcine à l'air libre, il laisse un résidu de $\dot{Pb}\,\dddot{\bar{U}}$.

Le *sel argentique*, $\dot{Ag}\,\overline{A} + 2\,\dddot{\bar{U}}\,\overline{A} + 2\,\dot{\bar{H}}$, contient 3,18 p. 100 d'eau, et cristallise dans une liqueur acide en prismes carrés, terminés par les faces d'un cuboctaèdre aigu ; il est isomorphe avec le sel potassique, perd l'eau de cristallisation à 275°, et devient brunâtre sans se décomposer ; il est très soluble dans l'eau froide, mais l'ébullition en précipite du bi-uranate argentique $\dot{Ag}\,\dddot{\bar{U}}^2$. On obtient la même combinaison après la calcination à l'air libre, bien que l'oxyde argentique se réduise à l'ordinaire si facilement.

SELS DE FER. — IODURE FERREUX. — M. *Wittstein* (1) a examiné l'iodure ferreux cristallisé : il forme des cristaux verts déliquescents, qui contiennent 4 at. ou 18,9 p. 100 d'eau. On doit l'évaporer dans une cornue et dans une atmosphère d'hydrogène, pour empêcher qu'il ne s'oxyde. Si l'on concentre trop la dissolution, elle se prend en masse par le refroidissement, mais la proportion d'eau de cristallisation reste la même.

CYANURE FERROSO-POTASSIQUE. — M. *Schœnbein* (2) a fait des expériences sur le cyanure jaune et sur le cyanure rouge ; il a montré que le premier peut être plus ou moins complétement transformé en cyanure ferrico-potassique, quand on le traite par l'hyperoxyde plombique, l'hyperoxyde manganique ou l'acide chromique, et que le second peut être réduit à l'état de cyanure ferroso-potassique par des métaux électro-positifs, tels que le fer et le zinc. Par la réaction du fer, il se forme du cyanure ferroso-ferrique (bleu de Prusse), qui s'élève du fer en forme de fils qui vont surnager à la surface ; le zinc donne lieu à une combinaison blanche insoluble de cyanure zincico-potassique. L'arsenic, l'antimoine, le bismuth, l'étain et le plomb, produisent aussi une réaction, mais elle est plus faible. Le palladium, le platine et l'or, n'occasionnent aucun changement.

M. *Fownes* (3) a examiné l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud sur le cyanure ferroso-potassique. Quand on dissout ce sel dans l'acide, et qu'on chauffe légèrement la dissolution dans une cornue, elle dé-

(1) Buchner's Repert. Z. R.. XXXII, 94.
(2) Journ. für pr. Chemie XXX, 129.
(3) Chemical Gazette, 1843, n° 16, p. 442.

gage du gaz oxyde carbonique en telle abondance qu'une demi-once de sel en a fourni plus de 300 pouces cubes. Le carbone du cyanogène s'oxyde aux dépens de l'eau de l'acide, tandis que le nitrogène se réunit à l'hydrogène pour former de l'ammoniaque qui reste en combinaison avec l'acide. Si l'on chauffe davantage, quand l'oxyde carbonique a cessé de se dégager, on obtient un développement de gaz acide sulfureux, et le liquide dépose un sel pulvérulent pesant qui augmente peu à peu. Après le refroidissement, on peut en décanter la liqueur et recueillir le sel sur une brique. Ce sel est de l'alun ferrique, dans lequel la base alcaline contient à la fois de la potasse et de l'oxyde ammonique.

SULFATE FERRIQUE BASIQUE. — M. *Authon* (1) a décrit un sel ferrique basique, qu'on obtient en précipitant du sulfate ferrique basique soluble par de l'acétate barytique. Il se forme à la fois du sulfate barytique pesant qui tombe au fond, et un sel ferrique basique qui reste en suspension dans la liqueur au-dessus du sulfate barytique. On peut facilement le décanter avec la liqueur pour le séparer du précipité barytique, et ensuite le recueillir sur un filtre : il est brun. D'après l'analyse, il est composé de 88,62 p. 100 d'oxyde ferrique et 11,38 d'acide sulfurique $= \dddot{\text{F}}\text{e}^4 \dddot{\text{S}}$. D'après le nouveau poids atomique du fer, les calculs conduisent à 88,88 d'oxyde ferrique et 11,12 d'acide sulfurique. Quand on l'a dissous dans l'acide chlorhydrique pour l'analyser, il a laissé un petit résidu de sulfate barytique que l'on a séparé.

SULFATE FERROSO-FERRIQUE BLEU. — M. *Barreswil* (2) a cherché à prouver l'existence de sels doubles entre l'oxyde ferrique et l'oxyde ferreux, qui possèdent une belle couleur bleue quand les deux oxydes s'y trouvent dans une certaine proportion, qui est précisément celle suivant laquelle se combinent le cyanure ferrique et le cyanure ferreux dans le bleu de Prusse, savoir, $3\,\dot{\text{F}}\text{e} + 2\,\dddot{\text{F}}\text{e}$. Pour montrer que l'acide sulfurique produit un sel de ce genre, il se procure une dissolution saturée de sulfate ferreux dans l'eau; il en ôte $\frac{2}{5}$, qu'il convertit en sulfate ferrique au moyen de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique; mélange cette dissolution aux $\frac{3}{5}$ restants, et rajoute de l'acide sulfurique, en ayant soin que la température ne s'élève pas, jusqu'à ce que le sel de fer dissous soit précipité par l'acide, et obtient ainsi un précipité bleu foncé, dont la nuance s'approche assez de celle du bleu de Prusse. L'eau sépare les sels et détruit la couleur; mais si, après avoir fait égoutter l'acide, on broie le précipité dans un mortier avec du phosphate sodique, on obtient du phosphate de fer bleu. Ce sel est du reste le même que le sel noir préparé par M. *Abich* (Rapp., 1843, p. 109).

TARTRATE FERRICO-FERROSO-POTASSIQUE. — M. *Semmola* (3) a étudié

(1) Buchner's Repert. Z. R., XXXI, 237.
(2) Journ. de Pharm., IV, 455.
(3) Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences de Naples, 1842, nº 6, p. 491.

la préparation pharmaceutique de tartrate de fer et de potasse. On sait que le tartrate potassique donne avec le tartrate ferreux un sel double blanc peu soluble, et avec le tartrate ferrique un sel jaune soluble, qui, toutefois, d'après M. *Soubeiran*, a une si grande disposition à se réduire à un degré d'oxydation inférieur, que la plus légère chaleur en dégage de l'acide carbonique, et communique une couleur plus foncée à la liqueur. M. *Semmola* a cherché à montrer qu'entre ces deux sels extrêmes se trouvent deux autres sels, dans lesquels le sel double d'oxyde ferreux est combiné avec le sel double de l'oxyde ferrique en proportions différentes. Ainsi l'un d'eux se compose de 1 at. de chacun des sels doubles, est blanc et peu soluble dans l'eau; tandis que l'autre contient 2 at. du sel ferrique sur 1 at. du sel double avec l'oxyde ferreux, est noir, très soluble dans l'eau, et se présente en paillettes noires après l'évaporation de la dissolution. Pour s'assurer des proportions relatives, il prit des quantités pesées d'hydrate ferrique et de carbonate ferreux, qu'il fit dissoudre dans du bitartrate potassique. Le premier de ces sels passe, par l'oxydation à l'air, à l'état du second, et il se forme ordinairement dans la préparation pharmaceutique un mélange de tous les deux, quand on dissout des tournures de fer à l'aide de l'ébullition dans la crème de tartre.

LACTATE FERREUX. — M. *Wöhler* (1) a indiqué la méthode suivante pour préparer à peu de frais du lactate ferreux. On ajoute à $\frac{1}{2}$ de litre de lait tourné, 1 once de sucre de lait et 1 once de tournure de fer, et l'on place le mélange à un endroit où la température se maintient entre 30 et 40°. Il se forme de l'acide lactique, et le fer s'y dissout avec dégagement d'hydrogène. Quand on aperçoit que le sucre de lait s'est dissous, on en rajoute une once, et dès que la liqueur dépose une poudre cristalline blanche, on la porte à l'ébullition et on la filtre bouillante dans un flacon que l'on bouche pendant le refroidissement. Le sel ferreux se dépose en croûtes formées de petits prismes blanc verdâtre; cette cristallisation dure plusieurs jours. Quand elle est achevée, on décante le liquide, on lave les cristaux avec un peu d'eau froide, on les exprime et les sèche aussi rapidement que possible à une douce chaleur. Ils sont suffisamment purs pour les usages pharmaceutiques. On peut les obtenir à un plus grand degré de pureté en les dissolvant dans de l'eau bouillante, bien privée d'air, et en faisant cristalliser par le refroidissement. Le sel zincique se prépare de la même manière.

SELS ZINCIQUES. — BISULFATE ZINCIQUE. — M. *v. Kobell* (2) a décrit un sel qui s'est trouvé être du bisulfate zincique. On avait ajouté du carbonate sodique dans une dissolution de sulfate zincique contenant du cuivre

(1) Ann. der Ch. und der Pharm., XLVIII, 150.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 492.

et de l'acide sulfurique libre, de manière à précipiter une partie des bases. La dissolution produisit ensuite des cristaux verdâtres qui devinrent incolores et bien distincts par une nouvelle cristallisation; ils appartenaient au système clinorhomboïdal. Le sel a été analysé en précipitant le zinc par le sulfhydrate ammonique, la dissolution évaporée à sec et le résidu calciné, pour chasser le sulfate ammonique, qui laisse ensuite une très petite quantité de sulfate zincique. La composition du sel s'accordait parfaitement avec la formule $\dot{Zn}\dddot{S}^2 + 9\dot{H}$.

Ce n'est pas sans quelque étonnement qu'on apprend qu'un sel acide a cristallisé dans une dissolution qui avait été traitée préalablement par le carbonate sodique, de manière à précipiter de l'oxyde cuivrique et de l'oxyde zincique. J'ai essayé de produire ce bisulfate en mélangeant une dissolution de sulfate zincique avec différentes proportions d'acide sulfurique, et abandonnant à l'évaporation spontanée; mais je n'ai jamais obtenu autre chose que le sel neutre qui se déposait dans une eau-mère d'acide sulfurique libre. L'acide sulfurique concentré, chauffé avec du sulfate zincique anhydre, ne déposait rien par le refroidissement, ni même en laissant l'acide dans un vase ouvert, où il pouvait attirer peu à peu l'humidité.

CARBONATE ZINCIQUE BASIQUE. — M. *Wittstein* (1) a analysé le carbonate zincique basique et l'a trouvé composé de :

	trouvé.	at.	calculé.
Oxyde zincique. . .	71,5	3	71,26
Acide carbonique. . .	13,0	1	12,91
Eau.	15,5	3	15,83

$= \dot{Zn}^3\ddot{C} + 3\dot{H} = \dot{Zn}\ddot{C} + \dot{Zn}^2\dot{H}^3$.

Lorsque dans le Rapport 1835, p. 183 (éd. s.), je rendis compte d'une analyse de ce sel, suscitée par une analyse du même sel de M. *Wackenroder*, et qui avait donné un autre résultat $= 2\dot{Zn}\ddot{C} + 3\dot{Zn}\dot{H}$, il me parut évident que le carbonate zincique devait pouvoir se combiner en plusieurs proportions avec l'hydrate zincique.

SELS PLOMBIQUES. — VÉGÉTATION DE CHLORURE PLOMBIQUE. — M. *Böttger* (2) a remarqué que lorsqu'on introduit un morceau de sel ammoniac sublimé, bien compacte et solide, dans une dissolution de 1 p. de nitrate plombique dans 4 p. d'eau, il se forme sur le sel ammoniac une végétation de chlorure plombique qui ressemble à un arbre ou à un buisson ramifiés à l'infini, et qui est si solide et si dure, qu'on peut la retirer de la liqueur

(1) Buchner's Repert. Z. R., XXXII, 188.
(2) Ann. der Ch. und Pharm., XLVII, 350.

sans l'endommager. M. *Böttger* l'attribue à de petites bulles d'air renfermées dans le sel ammoniac, qui, en se dégageant, entraînent de la dissolution de sel ammoniac et qui produisent une précipitation à distance. On ne peut cependant guère admettre qu'un morceau de sel ammoniac aussi compacte puisse être pénétré d'autant de bulles d'air. Il est plus probable que le chlorure plombique qui se dépose élève, par un phénomène capillaire, de la dissolution de sel ammoniac qui se décompose aux endroits plus faibles avec la dissolution plombique, et continue ainsi la décomposition en forme de végétation.

IODURE PLOMBIQUE BASIQUE BLEU. — Dans le Rapport précédent, pag. 110, j'ai mentionné un iodure plombique bleu et un violet. M. *Jammes* (1) a indiqué la méthode suivante pour les préparer. On précipite de l'oxyde plombique par un excès de potasse caustique, on arrose le précipité avec une dissolution d'iode dans l'alcool, on ajoute quelques gouttes d'acétate plombique, et l'on fait digérer jusqu'à ce que l'oxyde devienne bleu.

La combinaison violette s'obtient en broyant de l'oxyde plombique, préparé par voie humide, avec $\frac{1}{4}$ de son poids d'iode, jusqu'à ce qu'il devienne rouge de vin ou violet pâle, puis on le fait bouillir avec de l'eau pour chasser entièrement l'excès d'iode, on le lave et on le sèche; après cette opération, il est rouge. M. *Jammes* en a retiré 16,23 p. 100 d'iode et 83,82 p. 100 d'oxyde plombique, ce qui s'accorde assez bien avec 1 équivalent d'iode et 6 at. d'oxyde plombique. Il renferme d'après cela 1 at. d'iodure plombique, 1 at. d'hyperoxyde plombique et 4 at. d'oxyde plombique, ou $(Pb\,\bar{I} + 3\,\dot{P}b) + \dot{P}b\,\ddot{P}b$, c'est-à-dire 1 at. d'iodure plombique basique et 1 at. de minium qui lui donne sa couleur.

M. *Jammes* l'envisage tout simplement comme une combinaison d'iode et d'oxyde plombique.

SULFATE PLOMBIQUE. — M. *Dupasquier* (2) a montré qu'on ne peut pas précipiter le sulfate plombique dissous dans de l'acide sulfurique, au moyen de l'hydrogène sulfuré, ni même décomposer ce sel quand il plonge dans l'acide sulfurique, tandis que l'étain et l'arsenic peuvent être séparés de l'acide à l'état de sulfures. Il arrive, avec le sulfate plombique, que lorsqu'il est seul dans l'eau, il noircit bien sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, mais qu'au bout de très peu de temps toute décomposition ultérieure se trouve interrompue.

CÉRUSE. — M. *Link* (3) a examiné plusieurs espèces de céruses, et a

(1) Journ. de Pharm. et de Chim.. III, 356.
(2) Id., IV, 103.
(3) Ann. der Ch. und Pharm., XLVI, 232.

trouvé qu'elles avaient la même composition que M. *Mulder* avait signalée auparavant, savoir : $\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$.

Acétate plombique basique. — M. *Buchner* maj. (1) a attiré l'attention sur les proportions relatives, différentes et souvent inexactes de litharge et d'acétate plombique, prescrites par les différentes pharmacopées, pour la préparation de l'acétate plombique basique. Les proportions qui devraient produire $\dot{P}b^3\overline{A}$ dans la dissolution, ne donnent pas lieu à ce sel, mais à $\dot{P}b^2\overline{A}$, qui se dissout, et à $Pb^6\overline{A}$ qui ne se dissout pas, d'où il résulte qu'on obtient un vinaigre de saturne plus faible qu'on ne le comptait. On sait, d'après les belles expériences de M. *Payen* sur les sels plombiques basiques, que lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de vinaigre de saturne, on obtient un précipité de $\dot{P}b^3\overline{A}$, et que $\dot{P}b\overline{A}$ reste dans la liqueur; de plus, que lorsqu'on traite $\dot{P}b^3\overline{A}$ par de l'eau chaude, ce sel se sépare en $\dot{P}b^2\overline{A}$ et $\dot{P}b^6\overline{A}$. Il vaut donc mieux indiquer des proportions telles, que l'on obtienne infailliblement $\dot{P}b^2\overline{A}$ dans la liqueur, si l'on veut avoir un produit sûr sans perdre inutilement des matières premières.

Magistère de bismuth. — M. *Meurer* (2) indique comme un moyen sûr de se procurer du magistère de bismuth exempt d'arsenic, de sulfurer le bismuth et de le fondre ensuite avec du carbonate potassique ; l'arsenic et le soufre se combinent avec le potassium, et le bismuth réduit est exempt d'arsenic et peut servir à la préparation du nitrate bismuthique basique.

Nitrate bismuthique basique. — M. *Dulk* (3) a cherché à déterminer exactement et définitivement la composition du magistère de bismuth; car les analyses de MM. *Dulk* et *Herberger* avaient conduit à la formule $\dddot{B}i\ddot{N}^3 + 3\dddot{B}i\dot{H}^2$, et celles de MM. *Phillips* et *Ullgren* à la formule $\dddot{B}i\ddot{N}^3 + 2\dddot{B}i\dot{H}^3$. Il a trouvé que lorsqu'on précipite par de l'eau froide une dissolution de bismuth dans l'acide nitrique, quel que soit l'excès de ce dernier, qu'on décante l'eau-mère, qu'on lave le précipité avec un peu d'eau froide, qu'on l'exprime et qu'on le sèche, on obtient une combinaison qui répond à la formule de MM. *Phillips Ullgren*. On obtient le même produit en traitant le sel neutre par l'eau. Mais si l'on traite ce dernier, d'après *Duflos*, par 20 p. d'eau bouillante, il en résulte une combinaison dont la composition est exprimée par la formule qui lui a été attribuée par

(1) Buchner's Repert. Z. R., xxxi, 296.
(2) Archiv. der Pharm., xxxiii, 153.
(3) Buchner's Repert., xxiii, 1.

ce dernier chimiste. D'un autre côté, si l'on fait bouillir le précipité dans une nouvelle quantité d'eau, on obtient une combinaison qui correspond assez exactement à la formule $\dddot{\text{Bi}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}^3 + 4\,\dddot{\text{Bi}}\,\dot{\text{H}}^3$. M. *Dulk* conclut de ces résultats, qu'il n'existe qu'un seul nitrate bismuthique basique qui contient 2 at. d'hydrate bismuthique, et qu'on obtient par le traitement à froid, et que les autres ne sont que des mélanges formés de celui-ci avec de l'hydrate bismuthique, dont l'eau aurait extrait l'acide. Cette conclusion me semble cependant ne pas devoir être exacte, car l'on connaît des combinaisons de sels neutres avec des proportions différentes de la base ou de l'hydrate de la base. La circonstance que les sels basiques qui résultent du traitement par l'eau chaude ne s'arrêtent pas aux proportions du premier précipité par l'eau froide, tient tout naturellement à ce que les lavages à l'eau chaude sont un procédé de préparation incertain, et que lorsqu'un des sels est entièrement formé, il continue à se décomposer pour produire un autre sel plus basique encore. Malgré cela, M. *Dulk* a, sans contredit, raffermi nos connaissances à l'égard de ces sels basiques.

Sels de cuivre. — Sels cuivriques avec l'acide sulfureux. — M. *A. Vogel* (1) a étudié la réaction de l'acide sulfureux sur les sels cuivriques, et a trouvé qu'il les réduit tous à l'état d'oxyde cuivreux ou de sel cuivreux, en passant lui-même, aux dépens de l'oxyde, à l'état d'acide sulfurique. Dans quelques cas, il faut avoir recours à la chaleur.

Chlorure cuivrique et sulfures métalliques. — M. *Berthier* (2) a examiné la réaction du chlorure cuivrique, mélangé avec de l'acide chlorhydrique, sur quelques sulfures métalliques, et a trouvé qu'un grand nombre d'entre eux se décomposent de telle manière, que le métal se dissout, tandis que le soufre se précipite. Les pyrites de fer et les pyrites arsenicales n'en sont que faiblement attaquées; mais la dissolution décompose facilement le sulfide arsénieux $\overset{\prime\prime\prime}{\text{As}}$ artificiel. Suivant les proportions qui réagissent, il se forme, dans la dissolution, du chlorure cuivreux, de l'acide arsénieux et du soufre qui se sépare, ou bien il se dissout de l'acide arsénieux et du chlorure cuivreux, tandis que le résidu insoluble est du sulfure cuivrique.

Cyanure cuivroso-barytique. — M. *Meillet* (3) a remarqué que, lorsqu'on verse de l'acide cyanhydrique sur de l'hydrate barytique et qu'on ajoute ensuite du carbonate cuivrique, ce dernier se dissout avec effervescence et produit une dissolution rouge-carmin, qui perd cette couleur par l'évaporation, et qu'en reprenant par l'eau on obtient du cyanure cuivroso-barytique. En examinant attentivement la formation de cette couleur rouge

(1) Journ. für pr. Chemie, xxx, 39.
(2) Ann. des Mines, 4e série, 505.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., iii, 445.

foncé, dans le but d'en découvrir la cause, il a été conduit à admettre qu'elle était due à la formation de purpurate barytique, aux dépens de l'acide cyanhydrique et de l'oxygène de l'oxyde cuivrique. Si l'on précipite exactement la dissolution par du sulfate sodique, qu'on filtre et qu'on évapore, il se forme une efflorescence de purpurate barytique tout autour des bords de la liqueur, et finalement, on obtient de petites aiguilles de cyanure cuivroso-sodique au fond la capsule. Ces deux corps sont inaltérables à l'air.

Cette formation d'acide purpurique, au moyen de substances purement inorganiques, est fort remarquable.

Sulfate cuivrique basique. — M. *Smith* (1) a analysé trois sulfates cuivriques basiques; mais il n'a point encore publié la description de leurs propriétés, ni la manière de les obtenir. L'un d'eux est $\dot{C}u^3 \dddot{S} + 2 \dot{\bar{H}}$, un autre $\dot{C}u^4 \dddot{S} + 5 \dot{\bar{H}}$, ou bien $\dot{C}u \dddot{S} + 3 \dot{C}u \dot{\bar{H}} + 2 \dot{\bar{H}}$, dont 2 at. d'eau sont chassés entre 200° et 240°, en modifiant la couleur du sel, qui, de bleuâtre qu'elle était, devient vert d'herbe, et le troisième enfin est $\dot{C}u^5 \dddot{S} + 6 \dot{\bar{H}}$ ou $\dot{C}u \dddot{S} + 4 \dot{C}u \dot{\bar{H}} + 2 \dot{\bar{H}}$. Celui-ci est bleu, perd 2 at. d'eau à une certaine température, et devient vert olive.

Sels de mercure. — Manière d'être avec l'acide sulfureux. — M. *A. Vogel* (2) a prouvé par l'expérience que l'acide sulfureux réduit tous les sels mercuriques solubles, tant à chaud qu'à froid, et en précipite le mercure. La même réaction a lieu avec le sulfate mercurique basique; mais, dans le chlorure mercurique, il précipite du chlorure mercureux, qui n'éprouve plus de décomposition ultérieure.

Sels de mercure et combinaisons chlorées. — Dans le Rapport précédent, pag. 120, il a été question de quelques expériences de M. *Mialhe*, qui prouvent que les sels de mercure insolubles, en présence de chlorures alcalins, ont une grande tendance à former des sels doubles de chlorure mercurique. M. *Laroque* (3), contrairement aux assertions de M. *Mialhe*, a cherché à prouver que le sel ammoniac à froid donne seul lieu à une décomposition de ce genre du chlorure mercureux, qui en devient gris; mais que cela n'arrive pas avec le chlorure potassique et le chlorure sodique, tant qu'on ne porte pas le mélange à l'ébullition. Il a trouvé, en outre, que ces sels peuvent dissoudre une petite quantité de chlorure mercureux; qu'à l'état concentré ils dissolvent le chlorure argentique, et que le chlorure dissous est mis en évidence par l'hydrogène sulfuré. Il s'est assuré que la partie dissoute n'est pas un sel double de chlorure mercurique, en observant

(1) Chem. Gazette 1843, n° 13, p. 360.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 273.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 17.

que la dissolution ne donne pas lieu à du mercure réduit, et que l'éther, qui, dans ce cas, extrairait le chlorure mercurique, ne dissout rien.

M. *Mialhe* (1) a répondu à cela que, lorsque le chlorure potassique ou le chlorure sodique réagissent à froid et au contact de l'air sur le chlorure mercureux, une partie du mercure s'oxyde et donne naissance à du chlorure mercurique qui se joint à l'oxyde pour se combiner avec le chlorure alcalin, sans qu'on aperçoive du mercure réduit, et que, dans ce cas, l'éther n'extrait pas le chlorure mercurique. Il n'a cependant point donné de preuves satisfaisantes en faveur de cette opinion, et celle-là, entre autres, est un peu évasive.

M. *Mialhe* (2) a fait remarquer, en outre, la grande disposition de l'acide cyanhydrique de convertir les sels de mercure en cyanure mercurique. Avec le chlorure mercureux, on obtient du cyanure mercurique, de l'acide chlorhydrique et du mercure métallique. Le chlorure mercurique donne de l'acide chlorhydrique et du cyanure mercurique. La formation de ce dernier est facile à prouver; car l'éther en extrait de l'acide cyanhydrique et du chlorure non décomposé, et laisse un résidu de cyanure mercurique. L'on a vu des exemples d'empoisonnements occasionnés par des remèdes qui contenaient simultanément du calomel et de l'eau de laurier-cerise, qui sont facilement expliqués par cette réaction.

MERCURE PRÉCIPITÉ BLANC. — On sait, d'après l'excellent travail de M. *Kane* en 1836, que le précipité que produit l'ammoniaque dans une dissolution de chlorure mercurique est une combinaison de chlorure mercurique et d'amide mercurique $Hg\,Cl + Hg\,N\,H^2$, et que cette découverte a été confirmée depuis à plusieurs reprises. Le précipité qu'on obtient avec le carbonate sodique dans un mélange de chlorure mercurique et de sel ammoniac, porte depuis fort longtemps le nom de *mercurius præcipitatus albus*, et a été considéré comme identique avec ce dernier. M. *Duflos* (3) a trouvé, en attendant, que le second a une composition toute différente, et qu'il content 12,29 p. 100 de chlorure ammonique, 62,66 p. 100 de chlorure mercurique et 25,05 p. 100 d'oxyde mercurique, ce qui conduit à une formule bien différente, savoir $(Hg\,Cl + N\,H^4\,Cl) + (Hg\,Cl + \dot{H}g)$, qui représente une combinaison de 1 at. de chlorure mercurico-ammonique et de 1 at. de chlorure mercurique basique.

M. *Riegel* (4) a fait des expériences comparatives entre ces deux précipités, et a trouvé que le composé de M. *Kane* se décompose par la distillation sèche, sans fondre, tandis, au contraire, que celui qui s'obtient au moyen du carbonate sodique fond, se réduit en une masse jaunâtre, et

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 277.
(2) Ibid., III, 218.
(3) Chimie pharmacologique, par Duflos, p. 246.
(4) Jahrb. der Pharm., VI, 234.

continue à être plus ou moins fluide pendant tout le temps que dure la décomposition : circonstance qui décèle immédiatement une différence bien déterminée.

Il les a soumis tous deux à une nouvelle analyse ; il a obtenu pour l'un d'eux des résultats qui s'accordent avec ceux de M. *Kane*, et l'autre lui a fourni :

	trouvé.	at.	calculé.
Ammonium. . .	4,060	2	4,462
Mercure. . . .	69,094	3	69,648
Chlore.	24,229	6	24,356
Perte (= oxygène).	2,620	4	4,534

Ces nombres confirment entièrement la formule de M. *Duflos ;* mais la composition pourrait aussi en être représenté par 3 $\overline{Hg}\,\overline{Cl} + \overline{N}\,\overline{H}^3 + \dot{H}$. Il est donc évident que le *mercurius præcipitatus albus* des pharmaciens est une combinaison toute différente du précipité qu'on obtient au moyen de l'ammoniaque caustique dans une dissolution de chlorure mercurique.

IODURE MERCUREUX. — M. *Mialhe* (1) a attiré l'attention sur ce que l'iodure mercureux, qui se forme par la trituration du mercure et de l'iode dans les proportions voulues, est constamment souillé par de l'iodure mercurique, dont on ne peut jamais éviter la formation, et par un peu de mercure. Il exhorte, en conséquence, de traiter le produit par l'alcool chaud, tant que celui-ci en extrait des traces d'iode, ce qui semble être, en effet, une précaution indispensable, quand le produit doit servir en médecine.

IODURE MERCURIQUE. — M. *Warrington* (2) a remarqué que, lorsqu'au foyer d'un fort microscope, une goutte d'un sel mercurique vient en contact avec une goutte d'iodure potassique, il se forme, au premier instant, des myriades de cristaux de la modification rhomboédrique jaune, qui offrent les couleurs de l'arc-en-ciel, mais qui disparaissent après une courte durée, se dissolvent, pour ainsi dire, et sont immédiatement remplacés par la modification rouge en cuboctaèdres. Ce phénomène est le même que celui qu'on observe au commencement de la cristallisation du salpêtre et du sel marin, où une des formes apparaît, et est pour ainsi dire immédiatement engloutie par l'autre.

CYANHYDRATE ARGENTIQUE. M. *Meillet* (3) a trouvé qu'on peut se procurer une combinaison soluble de cyanure argentique avec de l'acide cyanhydrique, en dissolvant du cyanure argentique dans une dissolution de cyanure barytique, et précipitant le barium exactement par l'acide sulfurique. La nouvelle combinaison reste dans la dissolution, qui a une cou-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 36.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 419.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 446.

leur jaune, une faible odeur d'acide cyanhydrique, et qui se conserve assez bien. Elle se combine avec les alcalis et forme des cyanures doubles, mais n'en chasse l'acide carbonique que difficilement.

SELS DE PALLADIUM. — SOUS-CHLORURE PALLADEUX. — M. *Kane* (1) a étudié plusieurs sels de palladium.

Il a trouvé que le chlorure palladeux, fortement chauffé dans un creuset de porcelaine, perd d'abord du chlore, puis fond. Si l'on interrompt l'opération quand la masse, en fusion, à la chaleur rouge, ne dégage plus de chlore, il reste, après le refroidissement, une masse cristalline brun-rouge foncé qui est du sous-chlorure, Pd Gl.

Il donne une poudre rouge-clair. Exposé à l'air, il en attire rapidement l'humidité, et prend une couleur plus foncée en vertu de la formation de chlorure, par l'eau absorbée et de palladium métallique mis en liberté. La dissolution qui se forme dans cette opération contient du chlorure et du sous-chlorure dissous, en proportions telles, que le palladium mis en liberté ne monte qu'à $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{6}$ de la quantité totale; elle est plus foncée que la dissolution de chlorure seul, et continue à déposer du palladium quand on l'étend d'une nouvelle quantité d'eau.

Le *chlorure palladeux* cristallise, dans une dissolution concentrée, en aiguilles prismatiques, renfermant 2 at. ou 16,87 p. 100 d'eau, qui s'échappent sous l'influence de la chaleur : ce sel est déliquescent. — Le *chlorure double avec le chlorure ammonique* cristallise en longs prismes rectangulaires vert-olive, et doués d'un bel éclat de bronze; il est composé de NH^4 Gl + Pd Gl + $\dot{H}$, et contient 5,95 p. 100 d'eau.

La potasse caustique précipite dans la dissolution du chlorure palladique, quand la décomposition est incomplète, une poudre brun foncé, qui est un chlorure basique = Pd Gl + 3 $\dot{P}d$ + 4 $\dot{H}$, contenant 11,66 p. d'eau. Chauffé au rouge, il se décompose en dégageant de l'oxygène et du chlore, et laisse un mélange de sous-chlorure, de sous-oxyde et de métal : il se dissout dans les acides étendus.

On sait que le chlorure palladeux produit avec l'ammoniaque caustique un précipité rose-chair, Pd Gl + NH^3, qui se redissout en grande partie quand on le fait bouillir dans la liqueur même, et se dépose par le refroidissement en cristaux jaunes qui ont la même composition, mais qui sont une modification isomérique différente.

Quand on soumet le précipité rose à une ébullition prolongée dans l'eau, il se dissout entièrement, et la dissolution ne dépose par le refroidissement qu'une très minime quantité de cristaux jaunes. Si l'on ajoute un peu d'hydrate potassique à la dissolution brune, il se forme des flocons jaunes, qui deviennent brun-rouge et cristallins par l'ébullition. Quand l'ébullition

(1) Phil. Trans. R. S. Lond. 1842, t. II, 275.

du corps rose n'a pas été poussée assez loin pour en chasser un peu d'ammoniaque, on n'obtient pas de précipité avec la potasse, mais seulement un changement de couleur du rose au brun. Si avant d'ajouter la potasse on y verse un peu de chlorure palladeux, il se forme un précipité, comme après une ébullition très prolongée. Le premier précipité jaune est simplement $Pd\,Gl + NH^3$ dans la modification jaune; mais le corps brun cristallin qui résulte de l'ébullition de la liqueur, qui contient le précipité jaune, a une composition différente et contient $2\,Pd\,Gl + Pd + 3\,NH^3$. M. *Kane* croit que les éléments y sont combinés selon la formule $2\,Pd\,Gl\,NH^3 + \dot{P}d\,NH^3$, qui représente une combinaison de 2 at. de chlorure palladeux ammoniacal et 1 at. d'oxyde palladeux ammoniacal.

Si pour la préparation de ce corps on emploie un excès d'hydrate potassique, on obtient à froid un précipité blanc, qui devient vert-olive foncé soit par la dessiccation, soit quand on chauffe légèrement la liqueur; si on le fait bouillir avec la liqueur, il se convertit en $Pd\,Gl + NH^3$ jaune. Le corps vert-olive est composé de $Pd\,Gl + 3\,\dot{P}d + NH^3 + 3\,\dot{H}$, ce qui peut porter à le considérer comme étant le chlorure basique précédent, dans lequel 1 at. d'eau aurait été remplacé par 1 équiv. d'ammoniaque. Cependant M. *Kane* croit plutôt qu'il est composé de $Pd\,Gl + 2\,\dot{P}d + Pd\,NH^2 + 4\,\dot{H}$, et qu'il contient par conséquent la même quantité d'eau que le chlorure basique, mais que 1 at. d'oxyde palladeux y est remplacé par 1 at. d'amidure palladeux. Il est impossible de juger de la valeur qu'on doit attribuer à cette opinion, tant que nous ne connaîtrons pas d'autres amidures combinés avec de l'eau, et l'une est évidemment aussi exacte que l'autre. Le corps olive, soumis à la distillation sèche, donne de l'eau et du sel ammoniac, et laisse un résidu de palladium métallique.

Quand on fait bouillir le chlorure palladoso-ammonique incolore cristallin avec un excès de potasse, on obtient un corps vert-olive qui brûle comme de la poussière de poudre quand on l'échauffe, et qui n'a pas été analysé, parce que tout ce qui en avait été préparé a été perdu de cette manière.

Le corps brun que M. *Fehling* a obtenu (Rapp., 1842, p. 87) comme résidu en faisant bouillir le chlorure palladoso-ammonique dans l'eau, et dont il a calculé la formule peu probable $Pd^3\,Gl + 3\,NH^3$, d'après la quantité de métal et de chlore qu'il en avait retirée, a été examiné par M. *Kane*, qui a montré qu'il est probablement formé ou bien de $Pd\,Gl + 2\,\dot{P}d + 2\,NH^3$ ou de $Pd\,Gl + 2\,Pd\,NH^2 + 2\,\dot{H}$, formules qui s'accordent parfaitement avec les nombres que M. *Fehling* a trouvés.

Le *sulfate palladeux* se prépare en dissolvant du palladium dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique étendu, et évaporant la dissolution à consistance de sirop; elle dépose par le refroidissement des

cristaux confus de ce sel. La dissolution ainsi que les cristaux sont bruns ; ces derniers sont composés de $\dot{Pd}\overset{...}{S} + 2\dot{H}$, et contiennent 15,08 p. 100 d'eau, qui peut en être chassée à une température élevée. Le sel sec reprend un peu d'humidité dans l'air, et tombe ensuite en déliquescence si l'air est très humide ; il ne se décompose pas à la chaleur rouge-obscur, mais une chaleur rouge en chasse de l'acide anhydre et le convertit en sel basique. Quand on l'expose à une chaleur encore plus intense, on obtient du palladium métallique.

Il se forme un *sulfate palladeux surbasique* quand on ajoute une grande quantité d'eau au sel neutre dissous dans très peu d'eau ; le sel basique se précipite, et il reste dans la liqueur une faible partie du sel non décomposé et mélangé avec de l'acide libre. On peut aussi l'obtenir en ajoutant un peu de potasse caustique à une dissolution du sel neutre moins concentrée. Quand il a été séché à une douce chaleur, il contient $\dot{Pd}\overset{...}{S} + 7\dot{Pd} + 6\dot{H}$. Cette combinaison renferme 9,24 p. 100 d'eau ; mais elle absorbe à l'air 4 autres atomes d'eau, et contient ensuite 14,49 p. 100 d'eau.

Pour préparer le *sulfate palladoso-ammonique*, on mélange le sel neutre avec de l'ammoniaque caustique, jusqu'à ce que la liqueur redevienne claire. On évapore la dissolution incolore à une douce chaleur, et, par le refroidissement, elle dépose des cristaux. Il vaut mieux, toutefois, faire passer un courant d'ammoniaque dans une dissolution concentrée du sel, qu'à ce que tout soit redissous. La liqueur s'échauffe pendant l'opération, et dépose, par le refroidissement, des prismes rectangulaires, incolores et nacrés, composés de $\dot{Pd}\overset{...}{S} + 2NH^3 + \dot{H}$, et qui contiennent 4,93 p. 100 d'eau, qu'on peut chasser à une douce chaleur ; les cristaux anhydre sont laiteux et opaques. A une température plus élevée, ils perdent 1 équivalent d'ammoniaque, et se réduisent en une poudre jaune composée de $\dot{Pd}\overset{...}{S} + NH^3$. Les acides précipitent ce même sel de la dissolution ammoniacale du précédent. Ces combinaisons se décomposent par la calcination en dégageant de l'eau, du nitrogène et du sulfite ammonique, et laissent un résidu de palladium.

On n'a pas pu produire de sels doubles avec le sulfate palladeux et les sulfates alcalins.

Le *nitrate palladeux* cristallise, dans une dissolution évaporée dans l'exsiccateur à consistance sirupeuse, en prismes rhomboïdaux, longs et étroits, jaune-brun, et qui contiennent de l'eau de cristallisation, qui n'a pu être déterminée à cause de la rapidité avec laquelle ils absorbent l'humidité de l'air. Parfaitement desséché, il présente une masse saline confuse, rouge-brun. Il se dissout dans une faible quantité d'eau sans la trou-

bler. Il se décompose à une douce chaleur, et laisse de l'oxyde palladeux comme résidu.

Quand on étend la dissolution de beaucoup d'eau, ou qu'on la précipite incomplétement par la potasse, elle dépose une poudre brune composée de $\dot{P}d^4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 4 \dot{H}$, et qui contient 11,94 p. 100 d'eau.

Si on mélange la dissolution avec de l'ammoniaque caustique, jusqu'à ce que le précipité se soit redissous, l'on obtient une liqueur incolore qui, après l'évaporation à une douce chaleur, dépose des prismes ou des tables rhomboïdales incolores et anhydres, composées de $\dot{P}d \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2 NH^3$. Quand on chauffe ces cristaux, ils fondent au premier moment, puis ils explosionnent. Ils sont solubles dans l'eau.

Si l'on verse dans l'ammoniaque caustique plus de sel neutre qu'elle n'en peut dissoudre, il en résulte une dissolution jaune, qui, évaporée à une douce chaleur, dépose de petits cristaux jaunes, qui paraissent être des octaèdres à base rhomboïdale, dont la composition est représentée par la formule $\dot{P}d \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + NH^3$, mais que M. *Kane* croit pouvoir exprimer par $Pd\, NH^2 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, bien que nous ne connaissions, jusqu'à ce jour, pas de combinaisons de ce genre.

Le *carbonate palladeux* est une poudre jaune-clair qui se précipite quand on mélange la dissolution du chlorure avec du carbonate sodique; cette poudre perd de l'acide carbonique avec effervescence, change de couleur et devient finalement brune. Quand elle a été convenablement lavée, elle est représentée par la formule $\dot{P}d \ddot{C} + 9 \dot{P}d + 10 \dot{H}$, et contient 3,03 p. 100 d'acide carbonique et 12,41 d'eau.

La poudre brune se dissout en partie dans l'ammoniaque et produit une dissolution brune qui donne, par l'évaporation, une masse saline jaune et déliquescente que M. *Kane* considère comme étant du carbonate pallado-so-ammonique; la partie insoluble est, selon lui, de l'oxyde palladeux ammoniacal.

L'*oxalate palladoso-ammonique* s'obtient par la dissolution de l'oxyde palladeux dans le bi-oxalate, ou bien par celle de l'oxalate palladeux dans le sel neutre, ou bien encore en mélangeant de l'oxalate ammonique avec un sel palladeux dissous dans l'ammoniaque et évaporant la dissolution. Il cristallise en aiguilles ou en prismes courts d'une belle couleur jaune-brunâtre. Ces derniers contiennent $\dot{P}d \overset{\cdot\cdot\cdot}{G} + NH^4 \overset{\cdot\cdot\cdot}{G} + 2 \dot{H}$ (eau = 10,15 p. 100), et les premiers renferment 8 at. ou 31 p. 100 d'eau.

Sels de platine. — M. *Kane* a décrit dans le même Mémoire les sels de platine suivants :

Le *chlorure platineux basique* se prépare en faisant bouillir, presqu'à

siccité dans une cornue, du chlorure platinique avec de l'acide sulfurique, opération pendant laquelle il se dégage en abondance du gaz acide chlorhydrique. L'eau extrait du résidu une forte proportion de sulfate platinique et d'acide sulfurique libre, et laisse une poudre noire insoluble qui, après avoir été lavée avec de l'eau, est le chlorure basique anhydre $Pt\,Cl + \dot{Pt}$. Soumise à la calcination, elle dégage du chlore et de l'oxygène et laisse un résidu de platine. Elle paraît être soluble dans la potasse caustique. Avec l'ammoniaque caustique, elle forme un corps insoluble qui explosionne après la dessiccation quand on le chauffe. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique en le colorant en brun, et produit du chlorure platineux dans la modification soluble.

CHLORURE PLATINIQUE AMMONIACAL. — Il n'est pas facile d'obtenir le chlorure platinique ammoniacal à l'état de pureté, parce que l'ammoniaque précipite toujours simultanément le sel neutre double insoluble, quand on en verse dans une dissolution de chlorure platinique. Pour le préparer, il faut avoir une dissolution de chlorure platinique assez étendue pour que le sel double neutre y reste en dissolution, et ne pas ajouter un excès d'une dissolution étendue d'ammoniaque caustique. La combinaison est jaune pâle et contient $Pt\,Cl^2 + NH^3$; elle est anhydre. Elle change facilement de couleur, tant par les lavages, qu'il ne faut pas prolonger, que par la dessiccation.

Si l'on verse un excès d'ammoniaque dans une dissolution bouillante de chlorure potassique, et qu'on continue l'ébullition, le précipité prend une couleur rouge-pâle particulière, et donne lieu à un composé qui renferme 1 at. du sel précédent et 1 at. du sel double neutre $= (NH^4\,Cl + Pt\,Cl^2) + (Pt\,Cl^2 + NH^3) + 4\,\dot{H}$. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et donne une dissolution jaune.

Quand on soumet le corps rouge à une ébullition prolongée dans l'ammoniaque caustique, il prend au commencement une couleur brune, et ensuite on obtient une dissolution incolore.

Il est difficile d'obtenir cette poudre brune en quantité un peu considérable, parce quelle se dissout rapidement dès qu'elle est formée. M. *Kane* en a fait une analyse, mais ne considère point encore sa composition comme suffisamment démontrée. Si l'on en calcule la composition d'après le chlore, le platine, le nitrogène et l'hydrogène qu'on en a retirés, elle serait composée de $Pt\,Cl + \ddot{Pt} + 3\,NH^3 + \dot{H}$. M. *Kane* admet par le calcul 1 at. d'oxygène de plus sur la perte, et la représente par $NH^4\,Cl + 2\,\ddot{Pt}\,NH^3$. Avec l'acide chlorhydrique, elle donne une dissolution jaune et une poudre blanche très peu soluble.

La dissolution ammoniacale incolore qui résulte de la dissolution brune mentionnée plus haut, ne produit pas de dépôt par le refroidissement;

mais l'alcool en sépare un précipité blanc-jaunâtre qui, après la dessiccation, ressemble à de la farine grossière, et qui devient presque blanc quand on le réduit en poudre plus fine. Il paraît, d'après l'analyse, que ce corps fortement séché est une combinaison d'amide Pt Gl + NH² + 2 Ḣ, et qu'il contient 1 at. d'eau de plus quand il a été moins fortement séché. Ce genre de combinaison peu fréquent est d'autant plus remarquable que cette combinaison forme la copule dans la base de *Gros*, combinée avec l'eau : aussi arrive-t-il que lorsqu'on la dissout dans l'ammoniaque et qu'on sature par un acide, on obtient des sels de cette base.

Si, au lieu de précipiter à froid la combinaison précédente par l'alcool, on la fait bouillir fortement de manière à chasser toute l'ammoniaque libre, on obtient l'amidure du chlorure précédent, mélangé avec une poudre rouge-brique ; et si l'on fait bouillir jusqu'à siccité, on n'obtient que cette poudre-rouge brique. Au cas où elle contiendrait encore des parties blanches ou jaunes, on la ferait bouillir derechef avec de l'eau, jusqu'à ce que le résidu prenne une couleur rose-chair pur. L'eau renferme, après cette opération, un peu de chlorure ammonique. Cette combinaison rose-chair se compose, d'après l'analyse de M. *Kane*, de 2 Pt + 3 Gl + 4 N + 13 H + 2 O, qu'on peut grouper au moyen de la formule : NH⁴ Gl + 2 Pt Gl NH² + NH³ + 2 Ḣ. Tant qu'il régnera de l'incertitude sur la pureté de ce corps, on ne pourra pas attribuer une grande confiance au résultat de l'analyse ni au groupement des éléments ; mais, tel qu'il se présente actuellement, on peut le supposer composé de 1 at. du chlorure de la base de *Gros*, de 1 at. d'amidure de chlorure platineux ammoniacal et de 2 at. d'eau :

1 at. chlorure de la base de Gros	= NH⁴ Gl	+ NH² Pt Gl	
1 at. amidure de chlorure platineux ammoniacal.	= NH³	+ NH² Pt Gl	
2 at. d'eau.	= —	—	+ 2Ḣ.

Bien que ce groupement coïncide parfaitement avec le résultat de l'analyse, la manière d'être de ce corps, à l'égard de l'acide chlorhydrique, ne s'accorde point avec cette opinion théorique ; car si elle était exacte, il faudrait évidemment que l'acide chlorhydrique convertît 1 at. de cette combinaison en 2 at. du chlorure de la base de *Gros* ; mais l'acide chlorhydrique laisse un résidu formé de 1 at. du chlorure de la base de *Gros*, et forme avec le reste une dissolution colorée. Il faut donc que la partie qui se dissout dans l'acide chlorhydrique ait une composition différente de celle qui lui est attribuée par la formule que nous avons exposée plus haut.

IODURE PLATINIQUE-AMMONIACAL BASIQUE. — Quand on fait digérer de l'iodure platinique dans de l'ammoniaque caustique jusqu'à ce qu'il devienne

rouge-cinabre, ou bien lorsqu'on mélange une dissolution d'iodure platinico-potassique avec de l'ammoniaque caustique, il se forme le même précipité rouge, qui est de l'iodure platinique ammoniacal basique $= Pt I^2 + \ddot{P}t + 2 NH^3$. Il supporte une température de 145° sans s'altérer, et dégage un peu d'eau nouvellement formée; mais ce n'est qu'à 176° qu'il se décompose complétement en dégageant de l'eau, un peu d'ammoniaque, un peu d'iode libre et de l'iodure ammonique.

Sels d'or. — Chlorure auroso-sodique. — M. *Meillet* (1) a décrit un sel double de chlorure aureux et de chlorure sodique, qui se forme quand on verse une dissolution acide de chlorure aurique dans une dissolution de dithyonite sodique; il se forme simultanément du trithyonate sodique. Il faut se garder de verser en sens inverse le sel sodique dans la dissolution de chlorure aurique, parce que, dans ce cas, il se précipite du sulfure aurique; on obtient aussi du sulfure aurique quand on ajoute un excès du sel d'or au sel sodique. La dissolution, évaporée dans un exsiccateur sur la chaux vive, dépose des cristaux de chlorure sodique, de dithyonite et de sulfate sodique, entre lesquels se trouvent des aiguilles incolores du sel aureux double. Après la dessiccation, on sépare avec soin les cristaux de sel marin, et l'on traite le reste à froid par de l'alcool à 90 p. 100, qui dissout le sel d'or et laisse les autres sels. On décante la dissolution alcoolique, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée, pendant laquelle elle dépose le sel double en aiguilles incolores déliées. Ce sel est soluble dans l'eau; la saveur en est faible; il ne tache pas la peau, et n'est pas précipité de sa dissolution par les sels ferreux, stanneux ou mercureux. M. *Meillet* n'a pas fait connaître les détails de l'analyse; mais il en a obtenu 50,715 p. 100 d'or, 11,788 de sodium, et 37,497 de chlore. Les métaux y sont contenus dans le rapport de $2 Na + Au$; mais il a obtenu plus de chlore qu'il n'en faut pour former $Au\,Cl$. Si le sel était composé selon la formule $2 Na\,Cl + Au\,Cl$, il contiendrait 56,5 d'or, 13,2 de sodium et 30,3 de chlore.

MM. *Fordos* et *Gélis* (2) considèrent ce sel comme un dithyonite double.

Sel d'antimoine. — Iodure antimonique basique. — M. *Stein* (3) a examiné le corps jaune que l'iode précipite d'une dissolution de tartre antimonié. La meilleure manière de l'obtenir à l'état cristallisé est de verser une dissolution alcoolique d'iode dans une dissolution concentrée de tartrate antimonico-potassique avec excès d'acide tartrique, jusqu'à ce que la liqueur, après un moment de repos, ne perde plus sa couleur. On obtient

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 447.
(2) L'Institut, n° 506, p. 330.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXX, 48.

alors au bout de quelques minutes un précipité de paillettes cristallines jaune d'or, qui sont la combinaison en question. Si l'on broie ensemble 1 p. d'iode et 2 p. de tartre antimonié avec un peu d'eau, de manière à former une bouillie, ou obtient la même combinaison à l'état pulvérulent, et l'eau devient brune. Au moyen de lavages à l'eau, on peut en extraire complétement les sels solubles et l'excès d'iode.

Cette combinaison jaune est de l'iodure antimonique basique et anhydre. Soumise à la distillation sèche, elle donne de l'iodure antimonique, $\overline{Sb} I^3$, qui distille sous forme d'un liquide brun, qui, en se solidifiant, forme des cristaux prismatiques; et dans la cornue, il reste un résidu d'oxyde antimonique. Plusieurs analyses l'ont conduit à des résultats assez semblables, qui s'accordent avec la formule $\overline{Sb} I^3 + 5 \dddot{\overline{Sb}}$. Bien que la quantité d'oxyde obtenu ait été trop faible, elle n'a jamais été assez faible pour correspondre à $4 \dddot{\overline{Sb}}$.

Quand on dissout l'iode, à l'aide de la chaleur, dans une dissolution de tartre antimonié, on obtient souvent, au-dessous du corps jaune cristallin, un précipité brun très pesant que M. *Stein* a aussi examiné, mais sans réussir à obtenir un résultat constant : il renferme de l'antimoine, de la potasse, de l'iode et de l'acide tartrique.

SELS CHROMIQUES. — OXALATES. — M. *Berlin* (1) a étudié quelques sels doubles formés par l'oxalate chromique ; il n'a pas réussi à préparer le sel de M. *Malaguti*, mentionné dans le Rapport précédent, pag. 130, et qui contient du bi-oxalate potassique (2) ; mais il a obtenu les sels doubles neutres signalés par M. *Croft*, et ceux qui ont été décrits par M. *Brewster* et par M. *Mitscherlich*. Il fait remarquer à l'occasion de ces sels doubles qu'ils existent dans deux proportions différentes, savoir, 1 at. d'oxalate chromique avec 1 at. de l'oxalate de la nouvelle base, ou 1 at. du premier avec 3 at. du second. Les premiers sont rouge-violet ou rouge-grenat, et leur dissolution rouge-groseille foncé, et les derniers sont bleus et leurs dissolutions vert-bleu. Tous ces sels contiennent l'oxyde chromique dans une modification particulière, qui, sous l'influence d'une certaine température, passe au vert; et si l'on évapore la dissolution à cette température ou au-dessus, on obtient toujours un sel vert incristallisable et gommeux, qui se fendille par la dessiccation et se sépare facilement du verre. Quand on redissout ensuite ce sel dans l'eau, et qu'on le fait cristalliser soit par refroidissement, soit par l'évaporation spontanée, il arrive,

(1) K. Vet. Akad. Handling. 1843.

(2) M. *Laurent* observe à l'égard de ce sel (L'Institut, n° 486, p. 128) qu'il n'est pas autre chose que le sel de M. *Croft*, et que l'erreur de M. *Malaguti* est due à ce qu'il n'a admis dans ce sel que 8 at. d'eau, et calculé comme acide oxalique toute l'eau qu'il renferme en sus de cette quantité.

comme avec l'alun à base de chrome, qu'il passe de la modification verte dans l'autre modification et qu'il cristallise.

M. *Berlin* attire, en outre, l'attention sur la difficulté qu'on rencontre dans la préparation de ces sels de se procurer de l'hydrate chromique d'une certaine pureté; car, quand on précipite l'oxyde chromique avec la potasse ou l'ammoniaque, le précipité renferme constamment une certaine quantité de l'alcali en combinaison chimique avec l'oxyde. On peut bien en enlever la majeure partie en prolongeant beaucoup les lavages, mais il en reste toujours une petite quantité. La méthode qu'il a suivie pour préparer l'hydrate dont il s'est servi dans ses expériences consistait à mélanger du bichromate potassique, purifié par plusieurs cristallisations, avec un excès d'acide chlorhydrique et de l'alcool, et à faire bouillir jusqu'à siccité; à dissoudre le résidu dans l'eau; à précipiter par l'ammoniaque caustique; à en chasser l'excès par l'ébullition, avant de filtrer; à laver le précipité plusieurs fois de suite par de l'eau bouillante, qui en était colorée en jaune par du chromate chromique; puis à le redissoudre dans l'acide chlorhydrique concentré, qui dégageait une petite quantité de chlore; à faire bouillir la dissolution, tant que l'odeur de chlore se faisait sentir, précipiter derechef par l'ammoniaque caustique, et laver convenablement le précipité.

On obtient le *sel potassique double bleu*, $3\,\dot{K}\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^3 + 6\,\dot{\bar{H}}$, en faisant bouillir du bi-oxalate potassique avec de l'hydrate chromique, tant qu'il s'en dissout, ou bien en ajoutant peu à peu à une dissolution bouillante de 1 p. at. (19 p.) de bichromate potassique dans (5 à 6 p.) de l'eau, 7 p. at. (55 p.) d'acide oxalique cristallisé; quand le dégagement d'acide carbonique a cessé, on ajoute encore 2 p. at. (27 p.) d'oxalate potassique neutre. Le sel cristallise par le refroidissement, quand la dissolution est suffisamment concentrée; mais il faut encore le purifier par de nouvelles cristallisations. On l'obtient aussi par l'évaporation spontanée; les cristaux qui se déposent sont grands et bien déterminés : ils forment des prismes rhomboïdaux terminés par deux faces. Les arêtes obtuses sont souvent remplacées par des faces qui rendent le prisme hexagonal; ils sont noirs et brillants et bleus par transmission sur les bords minces. Ce sel renferme 10,98 p. 100 d'eau; chauffé légèrement, il s'effleurit et se réduit en une poudre vert foncé; à 100°, il perd 5 at. ou 9,15 p. 100 d'eau, et retient le sixième atome. Les cristaux donnent une poudre verte; ils se dissolvent dans 5 p. d'eau à 15°; l'alcool ne les dissout pas, et précipite le sel de sa dissolution en poudre verte. La dissolution n'est pas précipitée par l'ammoniaque, et la potasse caustique ne donne de précipité qu'avec le concours de l'ébullition. Le chlorure calcique ne la précipite pas, mais l'eau de chaux et l'eau de baryte en précipitent un mélange d'hydrate chromique et d'oxalate de la base.

Le *sel potassique double rouge*, $\dot{K}\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^3 + 10\,\dot{\bar{H}}$, a été préparé d'après l'indication de M. *Croft*, et avait la même composition que ce dernier a signalée ; il cristallise en paillettes triangulaires rouges ou en croûtes composées d'aiguilles rhomboïdales ; il est très soluble dans l'eau, car il se dissout dans moins de son poids d'eau bouillante et dans un peu plus d'eau froide : aussi ne cristallise-t-il que par l'évaporation et point par refroidissement. L'alcool ne le dissout pas, et le précipite de sa dissolution en poudre cristalline rouge-pâle ; ce précipité, après avoir été séché, absorbe l'humidité de l'air quand il y est exposé ; et se résout en un liquide épais et transparent rouge-grenat. Le sel contient 28,46 p. 100 d'eau, dont il ne perd rien à 50° ; mais à 100°, il en perd 6 at., et laisse un résidu rouge clair et transparent.

Le *sel sodique double bleu*, $3\,\dot{Na}\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^3 + x\dot{\bar{H}}$, est le seul qu'on ait réussi à préparer. Il cristallise en tables ou en prismes hexagones, appartenant au système rhomboïdal, noirs par réflexion, et d'un beau bleu foncé par réfraction. Il s'effleurit faiblement à l'air et devient violet, se dissout facilement dans l'eau, et en est précipité par l'alcool, sous forme d'un sirop épais bleu-verdâtre.

Le *sel ammonique double bleu*, $3\,\bar{N}\,\dot{\bar{H}}^4\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^3 + 5\,\dot{\bar{H}}$, forme, après la dessiccation, une masse saline composée d'écailles micacées bleues ou de lames groupées en étoiles. Il perd de l'eau à 100°, et devient bleu clair. Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel ammonique double rouge*, $\bar{N}\,\dot{\bar{H}}^4\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^3 + 8\,\dot{\bar{H}}$, ressemble, quant à la couleur, l'aspect et la solubilité, au sel potassique ; mais il fournit des cristaux qui ont souvent plus d'éclat, plus de transparence, et qui sont rouge-grenat. Sous l'influence de la chaleur, il s'effleurit et devient rouge clair. Il contient 24,89 p. 100 d'eau.

Le *sel calcique double*, $3\,\dot{Ca}\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^3 + 18\,\dot{\bar{H}}$, s'obtient en faisant bouillir une dissolution concentrée d'oxalate chromique avec de l'oxalate calcique, récemment précipité, ou bien en réduisant une dissolution de chromate calcique, à l'aide de l'ébullition par de l'acide oxalique. Dans ce dernier cas, il se précipite de l'oxalate calcique qui n'entre pas dans le sel double.

La dissolution bouillante et filtrée dépose peu à peu une masse épaisse d'une couleur violet foncé, due à l'eau-mère ; car, après l'avoir recueillie sur un filtre et lavée, elle laisse de belles lames cristallines roses qui se réduisent par la dessiccation en une pellicule rose. Quelquefois aussi, il se forme des grains rouge-violet, qui se divisent, par la pression, en écailles rouges. Ce sel exige au-delà de 50 p. d'eau froide pour se dissoudre; mais il se dissout dans une moins grande quantité d'eau bouillante, et ne forme
...ôt que quand la dissolution a été évaporée à consistance de sirop.

L'alcool précipite de l'eau-mère une poudre bleue, qui se liquéfie rapidement au contact de l'air. Le sel double perd à 100° 16 at. = 23,81 p. 100 d'eau, et devient bleu clair.

Le *sel magnésique double* se forme quand on fait bouillir ensemble les dissolutions des oxalates simples, filtrant et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi un mélange de cristaux rouges et de cristaux bleus, qui n'ont pas pu être séparés assez exactement pour mériter d'être analysés.

Le *sel plombique double*, $3 \dot{Pb} \ddot{G} + \ddot{G}r \ddot{G}^3 + 15 \dot{H}$, est un précipité gris-bleu, qui se dépose dans le mélange du sel potassique correspondant et d'acétate plombique. Il ne perd pas de son poids à 100°.

Le *sel argentique double*, $3 \dot{A}g \ddot{G} + \ddot{G}r \ddot{G}^3 + 9\dot{H}$, s'obtient en mélangeant le sel potassique bleu avec du nitrate argentique et laissant reposer ; il se dépose peu à peu une infinité de petites aiguilles cristallines brillantes bleu foncé. On peut les obtenir d'une plus grande dimension, et souvent de quelques lignes de longueur, en les redissolvant dans l'eau bouillante et laissant refroidir. Ce sel exige plus de 60 fois son poids d'eau froide pour se dissoudre ; mais il se dissout dans moins de 20 fois son poids d'eau bouillante. Il ne perd pas de son poids à 100°. Chauffé plus fortement, il déflagre avec une faible explosion, mais sans se répandre alentour.

ANALYSES CHIMIQUES. — RÉACTIF POUR L'ANALYSE DE L'AIR. — M. *Dupasquier* (1) recommande, pour l'analyse de l'air, un mélange formé de 2 p. d'hydrate potassique et 5 p. de sulfate ferreux cristallisé, que l'on délaie dans de l'eau et qu'on agite pendant une demi-heure avec de l'air, dans un appareil convenable. Cette méthode est incommode, ne peut servir que pour de petites quantités, et exige, avant et après l'opération, une évaluation du gaz nitrogène contenu dans l'eau, qui ne peut jamais être exacte.

ESSAI MICROCHIMIQUE POUR LE NITROGÈNE. — M. *Lessaigne* (2) a indiqué un essai microchimique pour découvrir des traces de nitrogène dans une substance organique, ainsi que pour découvrir la présence d'une substance nitrogénée dans une autre substance qui n'en doit pas contenir ; la réaction est si sensible, qu'elle indique la présence de quantités impondérables d'une semblable impureté. Cette méthode consiste à chauffer au rouge obscur, dans un tube à réaction, la matière à examiner, bien séchée, avec du potassium, à arroser le produit avec de l'eau après le refroidissement, à filtrer la dissolution, et à voir si elle produit une coloration plus ou moins bleue dans une dissolution acide d'un sel ferrique. La plus légère

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 247.
(2) Journ. de Chim. médicale, IX, 201.

trace d'albumine contenue dans une parcelle de sucre que l'on soumet à ce traitement, produit une réaction très sensible.

ACIDE SULFUREUX, COMME MOYEN DE SÉPARER DES CORPS. — M. *Berthier* (1) a décrit les circonstances dans lesquelles on peut se servir de l'acide sulfureux pour séparer des oxydes dissous. Précédemment, déjà, il avait attiré l'attention sur la propriété de certaines bases à l'état d'hydrate ou de carbonate de se dissoudre dans l'acide sulfureux, et de se précipiter de nouveau de la dissolution, quand on porte celle-ci à l'ébullition, de manière à chasser l'acide sulfureux, tandis que d'autres sulfites ne se décomposent pas par l'ébullition. Quand on a un mélange de ces deux espèces de bases, on les dissout dans de l'acide sulfureux liquide, et par l'ébullition, l'une de ces deux espèces de bases se précipite, mais l'autre reste en dissolution. Il nous a appris à séparer de cette manière la glucine de l'alumine, l'oxyde chromique de l'oxyde ferrique et plusieurs autres. Le Mémoire original énumère les cas dans lesquels cette méthode est applicable, et dans le détail desquels je ne peux entrer ici faute de place.

ANALYSE D'UNE DISSOLUTION QUI CONTIENT PLUSIEURS ACIDES DU SOUFRE. — MM. *Fordos* et *Gélis* (2) ont indiqué une méthode pour déterminer la quantité de chacun des acides du soufre qui seraient contenus dans une dissolution saline, dans laquelle un alcali serait combiné à plusieurs acides du soufre. Dans ce but, ils partagent la dissolution en quatre parties égales.

Première portion. On précipite la première portion par du chlorure barytique ; on lave le précipité d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfite barytique, ensuite de nouveau avec de l'eau, et enfin on le sèche et on le calcine. On obtient de cette manière la quantité d'acide sulfurique.

Deuxième portion. On mélange la seconde portion, en premier lieu, avec du carbonate magnésique pur, puis on ajoute de l'iode par petites portions, en ayant soin de s'arrêter dès que la dissolution commence à se colorer. Il faut ou bien avoir une quantité d'iode, pesée d'avance, que l'on repèse ensuite pour savoir la quantité employée, ou bien l'on a une dissolution alcoolique d'iode titrée, qui fait connaître la quantité d'iode employée d'après la diminution de volume. L'iode convertit l'acide sulfureux en acide sulfurique, et passe lui-même à l'état d'acide iodhydrique, qui est saturé à mesure par le carbonate magnésique ; sans la présence de ce dernier, l'acide iodhydrique décomposerait les sels des autres acides du soufre. On filtre la dissolution et on la précipite par un excès de chlorure barytique. On retranche ensuite du poids de ce précipité le poids du préci-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 74.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 105.

pité de la première portion, et la différence fait connaître le poids de l'acide sulfurique qui a été formé par l'acide sulfureux. La quantité d'iode employée, comparée à cette quantité d'acide sulfurique, conduit, par un calcul fort simple, à la quantité de soufre qui se trouvait dans la dissolution à l'état d'acide sulfureux et à celle qui s'y trouvait à l'état d'acide dithyoneux; car si l'on a ajouté plus d'iode que l'équivalent correspondant à la quantité d'acide sulfurique qui a été formé, cet excès a servi à convertir l'acide dithyoneux en acide tétrathyonique, et un équivalent d'iode employé à ce but correspond à 2 at. d'acide dithyoneux dans la liqueur.

Troisième portion. On ajoute à la troisième portion la quantité d'iode nécessaire, sans la peser, pour produire le même changement que dans la deuxième opération; la dissolution renferme ensuite du tétrathyonate. On la mélange avec 100 p. d'eau, et on la sature par du chlore, qui convertit l'acide tétrathyonique en acide sulfurique. Au moyen du chlorure barytique, on obtient, après cela, un précipité dont on retranche le poids du précédent, et la différence représente la quantité d'acide sulfurique produit par l'oxydation de l'acide tétrathyonique. Si maintenant cette détermination d'acide tétrathyonique correspond à l'excès d'iode employé dans l'opération précédente, on est sûr que la liqueur ne renfermait pas d'acide tétrathyonique, outre celui qui a été produit par l'acide dithyoneux sous l'influence de l'iode; si, au contraire, la quantité d'acide sulfurique est plus forte, l'excès de ce dernier a été formé par de l'acide trétrathyonique contenu dans la liqueur.

Dans le cas où la liqueur contiendrait de l'acide tétrathyonique, le résultat final serait le même; mais l'on ne peut jamais savoir exactement lequel des deux la liqueur contenait, parce que l'analyse fait bien connaître le soufre, mais non la quantité d'oxygène avec laquelle il était combiné, ce qu'il faut conclure d'autres réactions.

La *quatrième portion* doit être utilisée à rechercher la quantité d'acide dithyonique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}$ contenu dans la liqueur. Ils supposent dans ce but, ce que l'on ne peut guère admettre, qu'un courant de chlore qu'on fait passer jusqu'à saturation dans une dissolution étendue de dithyonate potassique, n'en convertit, à froid, pas trace en acide sulfurique, mais que ce n'est que l'acide tétrathyonique seul qui se convertit en acide sulfurique. Or, dans le courant de cette expérience analytique, la dissolution devient tellement acide, que le chlore doit réagir sur l'acide dithyonique, qui ne peut guère résister à l'action oxydante du chlore. Ils ajoutent aussi qu'il est peu probable que l'acide dithyonique se trouve dans la même dissolution que les autres acides du soufre, à moins qu'on ne l'ait mélangé directement avec ces derniers.

On mélange la quatrième portion avec de l'hydrate potassique, on évapore à siccité, on oxyde la masse sèche avec de l'acide nitrique rouge fumant, et quand le soufre est converti en acide sulfurique, on précipite par le chlorure barytique. La différence du poids de ce précipité d'avec le poids du précipité de la troisième portion est due à l'acide dithyonique.

Il vaudrait mieux, après l'addition d'hydrate potassique, ajouter un excès de chlorate potassique, et faire bouillir jusqu'à ce que tout le soufre fût converti en acide sulfurique, qui, à mesure qu'il se formerait, se combinerait avec la potasse.

Bien que cette méthode analytique conduise difficilement à un résultat bien exact, il faut avouer qu'elle est assez ingénieuse.

DÉCOUVRIR DE PETITES QUANTITÉS D'ACIDE SULFUREUX DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Les mêmes chimistes (1) indiquent comme la meilleure méthode de découvrir des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique, de dissoudre un peu de zinc dans l'acide, et de faire passer l'hydrogène dans une dissolution de sous-acétate plombique (mieux vaut une dissolution d'oxyde plombique dans la potasse caustique); l'acide sulfureux se décompose avec l'eau, et l'hydrogène entraîne de l'hydrogène sulfuré, qui précipite du sulfure plombique dans la dissolution. Les plus faibles traces d'acide sulfureux donnent par ce procédé une réaction sensible, tandis que le réactif ordinaire, le chlorure stanneux, exige une quantité d'acide sulfureux bien plus considérable pour produire une réaction appréciable.

SULFHYDROMÉTRIE. — M. *Dupasquier* (2) a fait connaître un perfectionnement qu'il a apporté à sa méthode pour déterminer la présence d'hydrogène sulfuré dans des liqueurs (Rapp. 1841, p. 88), qui consiste à mélanger la liqueur avec un peu d'iode dissous et à y introduire ensuite une dissolution alcoolique d'iode titrée, jusqu'à ce que la couleur passe au bleu; d'après le volume employé de la dissolution alcoolique, on connaît l'iode employé, et celui-ci conduit par le calcul à la quantité d'hydrogène sulfuré qui y était contenu. Mais si la liqueur renferme en même temps du dithyonite potassique, celui-ci absorbe aussi de l'iode pour se convertir en trithyonate. Dans ce cas, il fait un autre essai sur le même volume de la liqueur; il commence par la traiter par du sulfate zincique neutre, qui précipite du sulfure zincique par la décomposition du sulfure alcalin dissous et de l'hydrogène sulfuré, puis il filtre, ajoute ensuite la solution d'iode et compare le volume d'iode employé dans les deux essais.

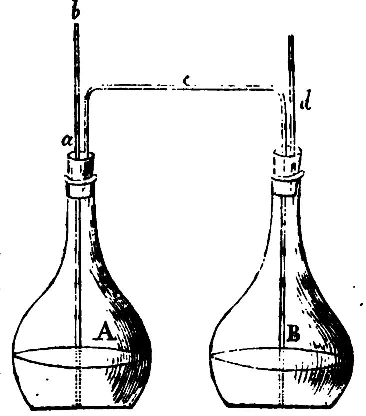
Cette méthode peut être applicable quand la liqueur ne contient que des traces de sulfure alcalin et d'hydrogène sulfuré; mais elle est inexacte

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 109.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 395.

quand la liqueur contient une forte proportion d'hydrogène sulfuré, parce qu'il y a nécessairement une quantité correspondante d'acide sulfurique qui est mise en liberté dans la liqueur, et l'acide dithyonique libre qui en résulte se décompose immédiatement en acide sulfureux et soufre, et absorbe beaucoup plus d'iode que quand il est combiné avec l'alcali.

ALCALIMÉTRIE, PAR LA DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ D'ACIDE CARBONIQUE DANS L'ALCALI. — La détermination exacte de la quantité de carbonate alcalin contenu dans la potasse et la soude du commerce, est d'un heaute importance pour l'industrie. L'alcalimètre de M. *Decroizilles*, perfectionné par M. *Gay-Lussac*, est généralement employé, et a le grand mérite de ne mesurer que la quantité d'acide d'essai nécessaire pour saturer l'alcali, ce qui rend l'opération très courte et susceptible d'être faite sur place en achetant la marchandise. Le résultat auquel on arrive est sujet à quelques incertitudes qui sont dues à la présence de silicate et de dithyonite potassique, lesquels influent sur la saturation de l'acide employé, comme si l'alcali était carbonaté; mais la quantité de ces matières étrangères monte rarement au-delà de quelques centièmes.

MM. *Will* (1) et *Fresenius* ont indiqué une nouvelle méthode alcalimétrique, qui a pour but de déterminer le poids d'acide carbonique dégagé par un poids donné de potasse ou de soude du commerce, calciné préalablement. Ils ont composé pour cela un appareil fort simple, qui atteint parfaitement le but qu'on se propose, et au moyen duquel on peut obtenir des résultats plus sûrs qu'avec le précédent. Il est probable cependant qu'il ne remplacera pas l'ancien, car le nouveau exige trois pesées différentes, celle de la matière à essayer et deux de l'appareil, tandis qu'avec l'ancien, le poids de la matière à essayer suffit.



La figure ci-jointe représente leur appareil :

A et *B* sont deux flacons à fonds plats, dont le col est assez large pour recevoir un bouchon qui puisse donner passage à deux tubes de verre. L'un de ces tubes est recourbé deux fois et réunit les deux flacons ; l'autre est droit. Le flacon *A* peut être un peu plus grand que le flacon *B*, de manière à pouvoir contenir 2 à 2 ½ onces d'eau, tandis

(1) Ann. der chem. und Pharm., XLVII, 87, et plus de détails dans la brochure qu'ils snt publiée : Neue Verfahrungsweisen our Prüfung der Pottasche, Soda, der Aschen, der Saüren, etc., etc. Heidelberg, 1848, bei C. F. Winter.

que *B* n'en contient que 1 ½ à 2 onces. Le tube *ba* pénètre dans le flacon *A* presque jusqu'au fond, et est un peu élargi à la partie supérieure, pour qu'on puisse le boucher avec une petite boule de cire ou avec un bouchon. Le tube *c*, courbé en forme de siphon, s'arrête immédiatement au-dessous du bouchon de *A*, et pénètre dans *B* jusque près du fond ; enfin le tube *d* s'arrête à la surface inférieure du bouchon dans *B*. On pèse la matière à essayer dans *A* ou bien on l'y introduit toute pesée, puis on le remplit au tiers d'eau. On remplit le flacon *B* à moitié avec de l'acide sulfurique concentré, puis on met les bouchons avec les tubes, et l'on pèse exactement tout l'appareil.

L'ouverture du tube *ab* ayant été fermée, on aspire un peu d'air par le tube *d*, de manière qu'il sorte aussi un peu d'air de *A*. Quand on arrête l'aspiration, le flacon *A* inspire un peu d'acide sulfurique pour rétablir l'équilibre. Cet acide sulfurique, tombant dans la dissolution du carbonate alcalin, en chasse l'acide carbonique avec effervescence. L'acide carbonique, à son tour, doit traverser l'acide sulfurique dans *B* pour s'échapper, y dépose l'humidité qu'il entraîne, et se dégage entièrement sec. Quand le dégagement d'acide carbonique s'arrête, on aspire de nouveau, de manière à faire arriver une nouvelle quantité d'acide sulfurique. Pendant cette opération, la liqueur dans *A* se réchauffe considérablement et ne retient pas d'acide carbonique. Enfin, quand tout l'acide est saturé, on y introduit un excès d'acide sulfurique pour échauffer la dissolution, on enlève le bouchon en *b* et l'on aspire de l'air par l'ouverture *d*, jusqu'à ce qu'on ne sente plus le goût de l'acide carbonique. La liqueur chaude perd ainsi tout l'acide carbonique qu'elle retenait, et qui dépose dans l'acide sulfurique toute l'eau qu'il entraîne. Après le refroidissement, on pèse l'appareil, et d'après la perte de poids, due à celle de l'acide carbonique, on calcule la quantité d'alcali que contenait l'essai. Cette méthode, pour déterminer quantitativement par voie humide l'acide carbonique, me semble préférable à toutes celles qui ont été proposées jusqu'à ce jour.

Si la matière d'essai contient de l'acide sulfureux ou dithyoneux, on prévient la formation et le dégagement d'acide sulfureux en ajoutant préalablement une quantité suffisante de chromate potassique neutre dans le flacon *A*, en même temps que l'essai.

Quand la matière d'essai renferme l'un et l'autre alcali mélangés, l'on ne peut naturellement connaître par ce procédé que la quantité totale du mélange calculée d'après l'alcali dominant ; sous ce point de vue, il présente par conséquent la même imperfection que l'ancienne méthode.

La potasse caustique se rencontre quelquefois dans la soude brute, et rarement dans la potasse du commerce, à moins que ce ne soit dans la potasse d'Amérique. On peut facilement en reconnaître la présence en

décomposant l'essai par un excès de chlorure barytique ; s'il renfermait de l'alcali caustique, on obtient une liqueur qui réagit sur le papier de curcuma. Dans ce cas, il faut faire un essai supplémentaire, qui consiste à arroser la même quantité de la matière calcinée, dans un creuset pesé, avec une dissolution concentrée de carbonate ammonique, évaporer à siccité et chauffer au rouge. L'augmentation de poids fournit facilement la quantité d'alcali caustique qui s'y trouvait avant l'opération.

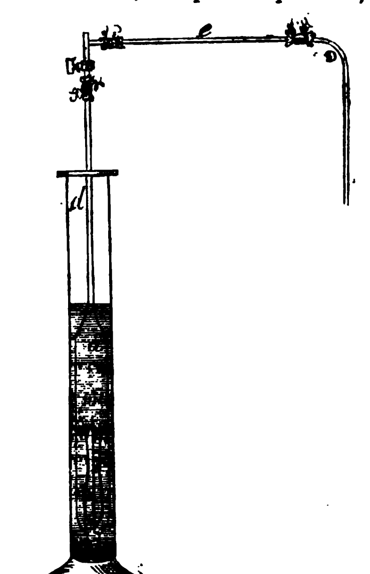
Quand l'essai contient des carbonates terreux, ce qui est fréquent avec la soude brute, il faut préalablement lessiver l'essai pesé avec de l'eau, filtrer et soumettre la lessive à l'opération qui vient d'être décrite.

Acidimétrie. — Le même appareil sert aussi à déterminer la force d'un acide, c'est-à-dire la quantité d'acide sulfurique, d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique, d'acide acétique, contenue dans un acide qu'on veut essayer. On pèse l'acide en question dans le flacon *A* ; on se procure, en outre, un tube court, fermé à un bout, qui peut facilement passer à travers le col du flacon ; on y introduit une quantité de bicarbonate sodique, plus considérable que celle qui est nécessaire pour saturer l'acide d'essai ; on le fait descendre au moyen d'un cordon de soie dans l'acide, de manière qu'il plonge presque jusqu'à l'extrémité ouverte ; et, pendant que l'on pèse l'appareil, on fixe ce tube à la hauteur indiquée en enfonçant le bouchon, qui presse le cordon de soie contre le bord du col. Quand l'appareil est pesé, on soulève le bouchon de ce qu'il faut pour que le tube tombe dans l'acide, puis on referme immédiatement hermétiquement. L'acide carbonique s'échappe au travers de l'acide sulfurique dans le flacon *B*, et quand il ne s'en dégage plus par l'agitation, on place le flacon *A* dans un bain-marie chauffé à 50 ou 55°, puis on enlève le bouchon en *b*, et on aspire de l'air par *d* jusqu'à ce qu'on sente qu'on aspire de l'air pur. Cela posé, on pèse l'appareil après le refroidissement : 2 p. at. d'acide carbonique correspondent à 1 at. de l'acide essayé.

Épreuve du manganèse. — Cet appareil a aussi été employé par ces chimistes pour déterminer la quantité d'oxygène contenue dans le manganèse noir ; ils introduisent dans le flacon *A* une quantité pesée de manganèse pulvérisé, y ajoutent 2 $\frac{1}{2}$ parties d'oxalate potassique neutre, remplissent le flacon au tiers avec l'eau, et procèdent du reste comme pour l'essai alcalimétrique. L'acide sulfurique dissout le manganèse aux dépens de l'acide oxalique et forme du sulfate manganeux, tandis que l'acide carbonique se dégage uniformément. L'opération ne dure guère qu'un quart d'heure, au bout duquel tout est dissous : 2 p. at. d'acide carbonique dégagé correspondent à 1 p. at. d'oxygène enlevé au manganèse.

Essai de l'arsenic. — La députation de l'Académie des sciences de Berlin au Collége de santé a fait une simplification et un perfectionne-

ment (1) au procédé de *Marsh* pour découvrir l'arsenic, qui me semblent surpasser toutes les autres modifications en exactitude et en netteté. La figure que l'on a sous les yeux représente l'appareil simple destiné à ce but : *a* est un tube de verre de 1 $\frac{1}{4}$ pouce de largeur et 10 pouces de longueur, qui est étiré à la partie inférieure et forme un petit tube de $\frac{1}{2}$ pouce d'ouverture ; à la partie supérieure, qui est également étirée, on soude un tube *d*, de 2 lignes de largeur et 20 pouces de longueur. A l'extrémité de ce dernier est adapté, au moyen d'un tuyau de caoutchouc, un robinet qui est fermé à la partie supérieure, dont part un tube court à angle droit, auquel est fixé, aussi par un tuyau de caoutchouc, un tube de verre droit, *e*, de 8 pouces de longueur, qui lui-même en tient un troisième, *f*, qui est coudé, et se dirige vers la terre.



On introduit dans le tube *a*, par l'ouverture inférieure, quelques lanières de zinc, exempt d'arsenic, assez longues pour atteindre les deux tiers de la hauteur de ce tube, et qui sont tenues au moyen d'une spirale de fil de cuivre, qui fait ressort dans le tube inférieur plus étroit. Cela fait, on place ce tube dans une éprouvette, dont le diamètre intérieur est de peu de chose plus grand qu'il n'est nécessaire pour recevoir le tube *a*, et qui a 16 à 18 pouces de hauteur. C'est dans l'éprouvette qu'on verse la liqueur acide, dans laquelle il s'agit de découvrir de l'arsenic, et cela en quantité convenable pour que le tube *a* puisse en être rempli, et qu'elle dépasse de quelques lignes la suture entre *a* et *d*. On ouvre ensuite le robinet, de manière que la liqueur remplisse le tube *a*, puis on le referme. Le zinc se dissout, et chasse la liqueur dans l'éprouvette, par l'ouverture inférieure. S'il se forme de l'écume, on agite un peu, et les lanières de zinc abattent l'écume.

Pendant cette opération on chauffe le tube *e* au rouge, au milieu, ou bien un peu plus près du robinet, au moyen d'une lampe à double courant d'air, et l'on fait entrer l'extrémité *f* sous l'eau dans un vase convenable. Quand *e* est en incandescence, on ouvre le robinet de ce qu'il faut pour que les bulles de gaz se dégagent une à une du tube *f* dans l'eau. Il se

(1) Archiv. der Pharm., XXXV, 111.

aut pas que le dégagement soit plus rapide, si l'on veut que le gaz dépose out l'arsenic à son passage dans *e*. Dès que le tube *a* s'est de nouveau empli de liquide, on ferme le robinet pour le rouvrir quand il en est enièrement chassé, et l'on continue l'expérience jusqu'à ce qu'on croie avoir une quantité d'arsenic suffisante pour les essais que l'on veut faire. Pour rassembler l'arsenic, on rapproche peu à peu la lampe du milieu de *e*, et quand cette place est en incandescence, on a tout l'arsenic dans la moitié du tube *e* tournée vers *f*. Quand le robinet est fermé, et le tube plein d'hydrogène, on peut essayer, par la sublimation, si le corps déposé possède la volatilité de l'arsenic, ou bien si, à une chaleur modérée, il ne sublime pas, ce qui indique s'il est formé d'arsenic pur, ou bien s'il contient des métaux moins volatils, tels que l'antimoine. Après cette expérience, on rassemble l'arsenic de manière à l'obtenir en forme d'anneau dans le tube; et quand ce dernier est refroidi, on l'enlève, on le remplace par un nouveau, et en continuant, comme il a été dit plus haut, on peut recueillir l'arsenic dans des tubes successifs tant que la liqueur dégage du gaz.

On coupe ensuite le tube de verre, qu'on a séparé de l'appareil, au moyen d'un trait de lime, immédiatement à côté de la place où se trouve l'arsenic, et l'on plonge cette extrémité dans un petit tube de verre à réaction qui contient de l'acide nitrique fumant, dans lequel l'arsenic se dissout à l'aide de la chaleur. Après cela, on verse la dissolution dans un verre de montre, et l'on évapore à siccité au bain-marie pour chasser l'excès d'acide nitrique.

L'acide arsénique est soluble dans l'eau, tandis que l'acide ou l'oxyde antimonique ne s'y dissolvent pas. L'acide arsénique donne, avec le nitrate argentique neutre, un précipité rouge-brique d'arséniate argentique. On n'emploie pas à ces expériences l'arsenic que l'on recueille dans un second tube; mais on ferme ce dernier à la lampe, des deux côtés, et l'on conserve ainsi l'arsenic métallique dans un tube fermé hermétiquement, pour être produit dans les débats juridiques.

L'on recueille encore de l'arsenic dans un troisième tube un peu plus large, de manière, après y avoir remplacé l'hydrogène par de l'oxygène, à pouvoir oxyder l'arsenic et le sublimer à l'état d'acide arsénieux, dont la forme octaédrique ordinaire des cristaux peut être reconnue facilement à l'aide d'un grossissement. On peut, en outre, enlever ensuite l'acide arsénieux au moyen d'eau ammoniacale, et soumettre la dissolution à l'épreuve connue avec le nitrate argentique. La réaction de l'antimoine, comme l'on sait, diffère totalement de celle de l'arsenic.

Le zinc et l'acide sulfurique qu'on emploie doivent être soumis préalablement à la même épreuve, dans le même appareil, pour s'assurer s'ils sont exempts d'arsenic ou non.

L'avantage de cet appareil est que l'on ne perd point d'arsenic, puisqu'on peut, à volonté, ralentir le dégagement du gaz dans le tube chauffé au rouge, et que l'on peut interrompre le dégagement quand des circonstances étrangères nécessitent de suspendre l'opération.

NOUVEL ESSAI DE L'ARSENIC DE M. *Jacquelain*. — M. *Jacquelain* (1) a décrit un nouvel essai de l'arsenic qui doit surpasser les autres méthodes en sensibilité et en sûreté. Il est fondé sur la facilité et la manière complète avec laquelle le chlorure aurique en dissolution absorbe l'arsenic de l'hydrogène et le convertit en acide arsénieux, qui se dissout dans la liqueur.

On délaie dans l'eau la masse animale soupçonnée de contenir de l'arsenic. Si c'est de la chair ou des viscères, on les hache et on les broie ensuite dans un mortier de marbre avec du sable fin, bouilli préalablement dans de l'acide chlorhydrique, puis lavé et chauffé au rouge. Quand le tout ne forme plus qu'une bouillie mince, on fait passer du chlore dans la masse froide, jusqu'à ce que la partie insoluble se soit décolorée et soit blanche comme la caséine, puis on ferme le vase et on l'abandonne à lui-même jusqu'au lendemain. On filtre la liqueur et on lave la masse sur le filtre avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, opération qui se fait facilement. Cela posé, on fait bouillir le liquide pour chasser l'exès de chlore, on le mélange avec de l'acide sulfurique et l'on y dissout du zinc. Le gaz qui se dégage traverse un tube garni d'amiante, où il est filtré mécaniquement, puis on le fait passer dans un tube de Liebig à six boules, contenant une dissolution de 0,5 gramme d'or mélangée avec la quantité d'eau convenable, suivant la capacité du tube. L'arsenic est absorbé et l'hydrogène traverse l'appareil. Quand le dégagement de gaz s'arrête, on décante la dissolution aurique, qui contient actuellement de l'acide arsénique dissous, tandis qu'elle a déposé de l'or métallique; on achève de précipiter l'or par de l'acide sulfureux; on chasse l'excès de ce dernier par l'ébullition, et l'on précipite l'arsenic de la dissolution acide, au moyen de l'hydrogène sulfuré. Le sulfide arsénieux doit être soumis ensuite aux épreuves ordinaires.

M. *Jacquelain* a trouvé, en outre, que, lorsque le gaz contient de l'hydrogène antimonié, sulfuré ou phosphoré, ces corps sont égalemeut absorbés par la dissolution aurique, mais que l'antimoine se précipite entièrement de la liqueur sous forme d'oxyde antimonique, et qu'on le retrouve dans le précipité d'or.

RÉFUTATION DE L'ESSAI DE M. *Reinsch*. — Dans le Rapport 1842, p. 99, j'ai mentionné le procédé de M. *Reinsch*, qui consiste à précipiter l'arsenic sur le cuivre, et auquel ce chimiste attribue une sensibilité toute

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 479.

articulière. M. *Audouard* (1) a répété cette expérience et a trouvé qu'il ne donne aucune indication à l'égard d'un mélange qui fournit des traces incontestables d'arsenic à l'aide de l'appareil de Marsh.

DÉCOUVRIR L'ACIDE PRUSSIQUE DANS DES CAS DE MÉDECINE LÉGALE. — M. *Witting* (2) a remarqué qu'un moyen sûr de découvrir l'acide prussique, quand on soupçonne un empoisonnement, est de mélanger la masse avec $\frac{1}{4}$ d'alcool et de distiller $\frac{1}{4}$ du mélange. Dans le cas où ce dernier contient de l'acide prussique, on en reconnaît immédiatement la présence à l'odeur du produit de la distillation. On ajoute ensuite un peu de potasse caustique et une dissolution qui renferme un mélange de chlorure ferreux et de chlorure ferrique, qui donne lieu à la formation de bleu de Prusse.

Suppose-t-on que l'empoisonnement soit dû à du cyanure potassique, du cyanure zincique ou d'autres cyanures, il faut ajouter, avant la dissolution, un peu d'acide chlorhydrique avec l'alcool.

APPAREILS CHIMIQUES. — M. *Mohr* (3) a décrit un *gazomètre simple*, et M. *Rammelsberg* (4) une *simplification du gazomètre de Deville* pour les détails desquels je suis obligé de renvoyer aux descriptions que ces chimistes en ont données.

M. *Reinsch* (5) a décrit un appareil pour faire des extractions avec l'éther, dont on trouvera aussi les détails dans le mémoire original.

FLACON LAVEUR. — M. *Moberg* (6) a décrit un flacon laveur, qu'on peut facilement se procurer quand on ne sait pas souffler le verre. Il consiste en un flacon ordinaire muni de son bouchon qui donne passage à deux tubes, qui ne se prolongent pas dans le flacon au-delà du bouchon, dont l'un descend directement dans le filtre, et est recourbé à la partie inférieure, comme dans les flacons laveurs ordinaires, et dont l'autre est en forme de siphon, dont la branche extérieure se dirige vers le fond du flacon. Quand on renverse le flacon, l'eau descend par le tube droit, et l'air rentre par le tube recourbé. Il est facile, maintenant, de placer ces deux tubes de façon que l'eau du flacon ne s'écoule pas plus vite qu'il ne faut. Le flacon laveur de *Johnston* est toutefois plus simple, en ce que le tube qui amène l'air est droit et pénètre jusqu'au fond du flacon.

LUT. — M. *OEnike* (7) recommande pour les acides un lut qu'on prépare de la manière suivante : on dissout 1 p. de caoutchouc dans 2 p.

(1) Journal de Chim. méd., IX, 289.
(2) Archiv. der Pharm., VI, 112.
(3) Pogg. Ann., LIX, 139.
(4) Id., LVIII, 167.
(5) Jahrb. der Pharm., VI, 390.
(6) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 169.
(7) Pharm. centr. Blatt. 1843, p. 351.

d'huile de lin, et on malaxe le tout avec 3 p. de bol blanc, de façon à obtenir une masse plastique. Cette composition est un excellent lut que l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique n'attaquent que très faiblement, et qui se conserve pendant des années sans sécher ailleurs qu'à la surface. Il devient un peu plus mou par la chaleur, mais il n'en reste pas moins compacte. Il ne résiste cependant pas au gaz fluosilicique, pour lequel il a trouvé le lut de farine de graine de lin le plus convenable.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

SYSTÈME MINÉRALOGIQUE DE M. *Sacchi*. — M. *Sacchi* (1) a fait connaître un système pour classer les minéraux dans un ordre chimique, dont le principe fondamental mérite l'attention et d'être suivi. Il divise les corps simples en 14 groupes, dont chaque groupe comprend les corps qui se ressemblent le plus. Bien qu'il ne soit pas facile de faire un groupement de ce genre, il a réussi en général mieux qu'on n'aurait pu le croire, quoiqu'il y ait encore quelques changements à faire. Ces groupes sont :

GROUPE 1er. Oxygène.
2e. Chlore, fluor, brome et iode.
3e. Soufre, sélénium et tellure.
4e. Nitrogène, phosphore, arsenic et antimoine.
5e. Carbone.
6e. Silicium et bore.
7e. Aluminium, glucinium, zirconium et chrome.
8e. Molybdène, vanadium, tungstène et tantale.
9e. Rhodium, cérium, lanthane, urane, nickel, cobalt, fer et manganèse.
10e. Iridium, osmium, platine, palladium, étain et titane.
11e. Or.
12e. Cuivre, mercure, zinc, cadmium, bismuth, argent et plomb.
13e. Hydrogène.
14e. Thorinium, yttrium, magnésium, calcium, strontium, baryum, lithium, sodium et potassium.

Les groupes 5 et 6 pourraient bien n'en faire qu'un. Dans le 9me groupe, le rhodium, le cérium et le lanthane sont complétement étrangers aux autres. Le rhodium appartient évidemment au 10e groupe ; le zinc et le cadmium ne sont pas non plus à leur place dans le 12e, et forment plutôt un groupe à part. Le chrome doit être placé dans le 8e, mais dans le

(1) Distribuzione sistematica dei minerali, per servire alle lezioni di mineralogia, nella cattedra della R. Universita degli Studi. Napoli, 1842.

7e groupe. Le bismuth appartient au 4e et non au 12e. Le thorinium et l'yttrium sont tout-à-fait étrangers aux corps du 14e groupe. Le cérium, lanthane, yttrium et thorinium pourraient former un groupe à part.

Le système se divise en familles, et les familles sont classées depuis la plus électro-négative à la plus électro-positive. La première famille est donc l'oxygène; elle est subdivisée en deux genres : premièrement oxygène et secondement oxydes. Le premier ne se compose que d'une seule espèce, mais dans le second, chaque oxyde est une espèce. Les corps dimorphes ou trimorphes ne forment pas des variétés, mais des espèces distinctes: ainsi l'acide titanique donne lieu à 3 espèces, savoir : le rutile, la brookite et l'anatase. Ceci est une inconséquence du principe fondamental, qui consiste à classer d'après la composition. La dimorphie ou trimorphie ne doivent pas ici faire envisager un oxyde d'un même radical comme des oxydes de radicaux différents.

Viennent ensuite quatre familles, chlore, fluor, brome et iode, dont les genres sont leurs sels haloïdes simples. La 6e famille est le soufre, qui peut donner le meilleur exemple des détails de son système.

1er genre : Soufre.
2e genre : Sulfures.

Ce dernier genre se subdivise en deux catégories : *a* sulfures simples et *b* sulfures dans lesquels le soufre est substitué. Ici l'auteur s'est tellement laissé entraîner par la classification cristallographique, qui est en opposition directe avec son principe fondamental, la composition, que dans les sulfures où le soufre est substitué, il classe la pyrite ordinaire, la pyrite magnétique, l'orpiment, l'antimoine sulfuré et le cobalt sulfuré, qui ne présentent aucune substitution, et le cobalt arsenical et le fer arsenical, qui ne contiennent pas de soufre.

3e genre : Sulfates simples.
4e — : Sulfates doubles.
5e — : Aluns.
6e — : Sulfates ferreux et ferriques.
7e — : Sulfates avec de l'eau de cristallisation.
8e — : Sulfocarbonates.

Les 5e, 6e et 7e genres n'auraient dû former qu'un seul genre, d'après son principe, puisqu'ils contiennent tous des sulfates doubles avec de l'eau de cristallisation.

Je ne continuerai pas l'exposition de ce système, dont le principe me semble très heureux, mais dont la subdivision en genres et en espèces laisse beaucoup à désirer.

MINÉRALOGIE TOPOGRAPHIQUE. — M. *G. Leonhard* jeune (1) a publié un ouvrage qui sera très bien accueilli par les amateurs de minéralogie, en ce qu'il comprend tous les minéraux par ordre alphabétique avec l'indication des localités différentes où ils se trouvent sur le globe, ou y ont été trouvés, et de la forme qu'ils présentent dans chacune de ces localités. Cet ouvrage est un guide indispensable pour tous ceux qui possèdent des collections de minéraux et pour les directeurs de cabinets de minéralogie.

MINÉRAUX PYRO-ÉLECTRIQUES. — MM. *G. Rose* et *P. Riess* (2) ont fait connaître des recherches très intéressantes sur les propriétés pyro-électriques des minéraux ; mais comme elles ne sont pas de nature à pouvoir être rendues dans un court extrait, je me vois obligé de renvoyer au Mémoire original.

LIAISON ENTRE LES FORMES CRISTALLINES DE COMBINAISONS DU MÊME GENRE. — M. *Wallmark* (3) a entrepris une étude comparative approfondie des combinaisons cristallisées natives, qu'on peut représenter par des formules plus générales que celles qui ont été employées jusqu'ici pour des combinaisons isomorphes, ou bien qui présentent une certaine analogie de composition qui peut guider dans la recherche de la liaison qui existe entre des combinaisons de ce genre et leur forme cristalline. Voici la conséquence qu'il a déduite de ses propres expériences et de celles des autres, sur les silicates anhydres, dont les bases ne renferment qu'un atome d'oxygène. Tous les silicates appartenant à cette catégorie, qui sont connus avec une certaine exactitude, et qu'il représente par la formule minéralogique générale $\alpha r S^m \times \beta r S^n$, (dans laquelle, α, β, m, n, sont de petits nombres entiers, r les bases à un atome d'oxygène et S l'acide silicique), ont deux axes optiques, et présentent un rapport constant entre deux axes, au moins entre les limites ordinaires de l'isomorphisme, quand bien même quelques uns d'entre eux cristallisent dans le système rhomboïdal et d'autres dans le système mono-ou triclinométrique. Ce sont les deux axes auxiliaires qui présentent ce rapport constant, qui est environ de 0,92, tandis que le rapport qui existe entre les axes principaux et les axes auxiliaires varie considérablement. Lorsque, dans la formule générale mentionnée plus haut, on remplace successivement les va-

(1) Handwörterbuch der topographiscen Mineralogie, von *Gustav Léonhard*. Heidelberg, Mohr, 1843.

(2) Pogg. Ann., LIX, 353.

(3) Förhandl. vid Skand. Naturf. 3dje möte, p. 519. Un censeur de ce mémoire a observé, dans le journal *Frey*, 1844, n° 2, que « Maintenant on peut admettre que l'arsenic et le soufre se remplacent mutuellement dans les minéraux, de sorte que la pyrite de fer et le misspickel ne forment qu'un même minéral. » L'on ne peut cependant point admettre cette supposition comme une certitude, bien que M. *Frankenheim* l'ait énoncée le premier dans son Système des cristaux, 1842.

leurs 1, 2, 3 trouvées, pour *m* et *n*, on obtient six combinaisons, que M. *Wallmark* admet comme base de la classification des silicates, dont la base contient un atome d'oxygène, en les subdivisant en un même nombre de groupes. Il a énuméré quelques silicates de ce genre, et les a réunis dans le tableau suivant, dans lequel *a* est l'axe principal, *b* et *c* les axes auxiliaires :

Groupe	m.	n.			*a* *b* *c*
1	1	1	Olivine. . .	MgS.	0,585 : 1 : 0,928
			Matte de fer	fe S.	0,581 : 1 : 0,923
			Gadolinite. .	Y S.	0,740 : 1 : 0,920
			et plusieurs autres.		
2	1	2	Funkite . .	$\left.\begin{matrix}fe\\Mg\end{matrix}\right\} S + 3 \left\{\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right\} S^2$	0,511 : 1 : 0,215
3	1	3	Augite. . . .	$\left\{\begin{matrix}\alpha r S + \beta r S^3\\ Mg S + Ca S^3\end{matrix}\right\}$	0,540 : 1 : 0,914
4	2	2			
			et plusieurs autres.		
5	2	3	Hornblende, pyroxène,	$3 Mg S^2 + Ca S^3$	0,540 : 1 : 0,919
			Ægirine. .	$2\left\{\begin{matrix}fe\\Mg\end{matrix}\right\} S^2 + \left.\begin{matrix}Na\\Mg\end{matrix}\right\} S^3$	0,587 : 1 : 0,915
			Babingtonite.	$\left.\begin{matrix}fe\\Mn\end{matrix}\right\} S^2 + \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right\} S^3$	1,000 : 1 : 0,925
6	3	3	Tri-silicate calcique (Edelforsite)	$Ca S^3$.	Inconnus.

La différence entre la plus grande et la plus petite valeur du rapport des axes $\frac{c}{b}$ n'atteint par conséquent pas 2 p. 100.

Il a remarqué, en outre, que les deux arsenics sulfurés, que l'on comprend sous la même formule chimique $As^m S^n$, présentent aussi le même rapport des axes. Pour le *réalgar* $As S$, qui appartient au système monoclinométrique, ce rapport est 0,674 ; et pour l'*orpiment* $As^2 S^3$, qui appartient au système rhomboïdal, il est 0,677, nombres que l'on peut considérer comme identiques. Les $\frac{2}{3}$ de l'un des rapports d'axes de $Sb^2 S^3$, isomorphe avec $As^2 S^3$, est 0,675.

Enfin, entre autres exemples qui semblent venir à l'appui de la supposition que l'on pourra, à l'avenir, déterminer *à priori* la forme cristalline de deux combinaisons qui cristallisent ensemble dans deux proportions chimiques différentes, il cite que le rapport des axes du *fer sulfuré rhomboïdal* $Fe S^2$, qui est 1,192, et du *fer arsenical* $Fe As^2 = 2,081$, se retrouve dans le *mispickel*, qui est une combinaison de ces deux minéraux, ou $Fe S^2 + Fe As^2$, et qui, comme eux, cristallise dans le système rhomboïdal, car l'un de ces rapports d'axes est 1,189, et l'autre rapport triple est 2,028.

MINÉRAUX NOUVEAUX. — CUBAN. — M. *Breithaupt* (1) a désigné par *cuban* un minéral de cuivre de Cuba qui a été envoyé à Londres pour en faire l'analyse, et qui contient, outre 19 p. 100 de cuivre, du fer et du soufre. Il jouit de l'éclat métallique ; la couleur en est jaune-blanchâtre, analogue à celle du laiton, et présente le plus souvent la couleur jaune du laiton exposé à l'air ; quand on le raye, il donne une poudre noire. On peut distinctement le diviser en hexaèdres, mais on ne l'a pas obtenu à l'état cristallisé ; dans une autre direction, il avait une cassure conchoïde plate et même inégale. Dureté, celle du spathfluor ; pesanteur spécifique, entre 4,026 et 4,042 ; il est cassant. Grillé dans le tube, il dégage de l'acide sulfureux, mais pas trace d'arsenic. Au chalumeau, sur le charbon, il fond facilement et immédiatement ; l'acide nitrique le décompose aisément.

PÉRICLASE. — M. *Sacchi* (2) a découvert un nouveau minéral qui présente le plus haut intérêt, savoir, de la magnésie anhydre cristallisée, qu'il a appelée *périclase* en considération de la facilité avec laquelle il se laisse cliver selon les faces du cube.

Il se trouve dans un bloc calcaire de Monte-Somma, et y est accompagné d'olivine et de magnésie carbonatée terreuse. Il est cristallisé en octaèdres réguliers, transparents, et d'un vert semblable à celui du verre de bouteille. Pesanteur spécifique = 3,75 ; dureté, celle du feldspath environ. Il est inaltérable et infusible au chalumeau ; quand il est en morceaux, les acides ne le dissolvent pas ; mais à l'état de poudre, il en est entièrement dissous, et sans trace d'effervescence ; il ne renferme aucun acide minéral ni de fluor. La couleur verte est due à de l'oxyde ferreux, et paraît être une conséquence de l'isomorphisme de l'oxyde ferreux et de la magnésie, où que ce soit qu'ils se trouvent ensemble à l'état cristallisé. M. *Sacchi* l'a trouvé composé de 91 p. 100 de magnésie et 9 p. 100 d'oxyde ferrique ; et M. *Damour* (3), qui a aussi eu l'occasion d'analyser ce minéral, y a trouvé :

	1	2
Magnésie. . . .	92,57	91,18
Oxyde ferrique. . .	6,91	6,30
Résidu insoluble. .	0,86	2,10

Une quantité pesée de ce minéral a été dissoute dans l'acide nitrique ; la dissolution, évaporée à siccité et chauffée au rouge, a produit une augmentation de poids du résidu, sur la quantitée employée, de 0,69 p. 100, ce qui prouve que le fer y est contenu à l'état d'oxyde ferreux.

(1) Pog. Ann., LIX, 353.
(2) Annales des Mines, 4e série, III, 369.
(3) Id., III, 381.

SPADAITE. — M. *v. Kobell* (1) a décrit et analysé un nouveau minéral de Capo di Bove qu'il a appelé *spadaite* en honneur de M. *Médicis de Spada*, dont il l'avait reçu. Ce minéral offre de petites masses serrées et compactes, pénétrées de wollastonite.

La cassure en est imparfaitement conchoïde et esquilleuse ; la couleur rougeâtre ou rose-chair. Il donne une raie blanche, est transparent, peu brillant, gras au toucher, et a un aspect gras. Dureté, 2,5 ; il fond au chalumeau, et donne un verre émaillé. Dans le tube fermé, il produit de l'eau, qui a une odeur empyreumatique, mais qui n'est pas alcaline : il devient grisâtre par la calcination.

L'acide chlorhydrique le dissout, en laissant un résidu de silice gélatineuse. L'analyse a conduit au résultat suivant :

			Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique.	56,00		29,90	12
Magnésie.	30,67	11,86	12,01	5
Oxyde ferreux.	0,66	0,15		
Alumine.	0,66			
Eau.	0,34		10,03	4

M. *v. Kobell* en a déduit la formule $M Aq^4 + 4 M S^3$, et a facilité la comparaison de toutes les combinaisons connues du silicate magnésique avec l'hydrate magnésique, en les réunissant dans l'intéressante série que nous reproduisons :

Picrosmine.	$2MS^2 + Aq$
Picrophylle.	$3MS^2 + 2Aq$
Aphrodite.	$MS^2 + 3Aq$
Villarsite.	$4MS + Aq$
Dermatine.	$Ma^2 S^3 + 4Aq$ (?)
Ecume de mer.	$MS^3 + 2Aq$
Némalite.	$MS + 2MAq$
Serpentine.	$2MS^2 + MAq^2$
Hydrophite.	$2MS^2 + MAq^3$
Antigorite.	$3MS^2 + MAq$
Chrysotile (2).	$3MS^2 + MAq^3$
Schillerspath (spath irisant).	$4MS^2 + MAq^4$
Spadaite.	$4MS^3 + MAq^4$

NOUVELLE ESPÈCE D'OLIVINE. — M. *Sacchi* (3) a annoncé que, parmi les olivines de la roche calcaire de Monte-Somma, il en a trouvé une nou-

(1) Journ. für pr. Chemie, xxx, 467.

(2) On a donné à l'asbesteirisant de Reichenstein, qui n'appartient point à la catégorie des asbestes, le nom de chrysolite, formé de χρυσος, or, et τιλος, fil.

(3) Ann. des Mines, 4ᵉ série, III, 380.

velle espèce jaune-pâle qui a la même forme cristalline que l'olivine ordinaire, mais dont la dureté est moins considérable; dont les faces des cristaux ont un éclat velouté, et qui se dissout beaucoup plus facilement dans les acides. Il a analysé cette olivine, et l'a trouvée composée de C S + M S.

TÉNORITE.—M. *Semmola* (1) a décrit un nouveau minéral qu'il a appelé *ténorite* en honneur de M. Ténore, président de l'Académie des sciences de Naples. Il est formé d'oxyde cuivrique cristallisé pur, et n'est pas très rare autour des plus petits cratères du Vésuve, parmi lesquels il nomme spécialement celui de 1760. Il cristallise en longues lames hexagones, gris d'acier ou noires, à éclat métallique, et qui ont 1 à 10 millimètres de diamètre. Ces lames sont souvent triangulaires, mais plus souvent encore irrégulières. Quand on les pulvérise, elles donnent d'abord une poudre écailleuse, qui finit cependant par devenir fine et noire. Cette dernière se dissout sans effervescence dans les acides, et se comporte au chalumeau comme l'oxyde cuivrique pur.

MINÉRAL NON ENCORE BAPTISÉ. — M. *Bunsen* (2) a analysé un minéral de l'Amérique du Sud, auquel il n'a pas encore donné de nom, et qui cristallise en dodécaèdres bipyramidaux d'un pouce de longueur. Ce minéral a une composition assez extraordinaire, et renferme du fluorure calcique combiné avec du carbonate cérique et lanthanique, et une faible quantité des hydrates de ces oxydes. La formule, en désignant par Ce le cérium, le lanthane et une trace de didymium, en est $2\,Ca\,\bar{F} + 8\,\dot{C}e\,\ddot{C} + \dot{C}e\,\dot{H}^2$.

OTTRÉLITE. — M. *Descloizeaux* (3) a décrit et M. *Damour* analysé un nouveau minéral qui se trouve dans les schistes alumineux de transition près d'Ottrez, petite ville non loin de Stavelot, sur la limite entre les provinces de Luxembourg et de Liége : il est très abondant, et a été nommé *ottrélite*. Il offre de petites lames cristallines de 1 à 2 millimètres de diamètre, et d'au plus $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur. Ces lames adhèrent fortement au schiste, et il n'a pas été possible d'en déterminer exactement la forme cristalline, qui semble être celle d'un prisme hexagone. La couleur en est gris noir-verdâtre, et celle de la poudre vert pâle; elles présentent un seul clivage qui est brillant et ondulé. Dans d'autres directions, la cassure est mate, inégale et grenue; elles rayent le verre difficilement; pes. sp. = 4,40. Au chalumeau, elles fondent avec peine sur le charbon, et forment une perle noire, attirable à l'aimant. Avec la soude et le borax.

(1) Opere minori di Giovanni Semmola. Napoli, Batelli et Co, 1841, p. 45.
(2) Correspondance privée.
(3) Ann. des Mines, 4e série, II, 357.

	trouvé.	at.	calculé.
Acide silicique. .	56,41	11	56,128
Alumine. . . .	22,81	4	22,980
Chaux.	9,48	3	9,251
Eau.	11,30	12	11,641

$$= 3\dot{C}a\,\dddot{S}i + 4\dddot{A}l\,\dddot{S}i^2 + 12\dot{H}, \text{ ou}$$

la formule minéralogique $= CS^3 + 4AS^2 + 4Aq.$

L'analogie qu'il présente, à l'égard de l'efflorescence, avec la laumonite a déterminé M. *Delffs* à soumettre aussi ce minéral à une nouvelle analyse; ses résultats ont confirmé la composition qui lui avait été donnée par M. *Dufresnoy* (1), savoir, $CS^2 + 3AS^2 + 4Aq$. L'analyse de M. *Delffs* a fourni :

	trouvé.	at.	calculé.
Acide silicique. .	51,17	8	51,53
Alumine. . . .	21,23	3	21,49
Chaux	12,43	3	11,92
Eau.	15,17	12	15,06

$$= \dot{C}a^3\,\dddot{S}i^2 + 3\dddot{A}l\,\dddot{S}i^2 + 12\dot{H}.$$

Il est donc bien établi maintenant que ces deux minéraux ont une composition différente.

Nouveau zéolite de l'Amérique septentrionale. — M. *Beck* (2) a trouvé un nouveau zéolite dans des trapps, près de Bergen Hill, à New-Jersey. Il est contenu dans des amphiboles, et y forme des ramifications qui ont une épaisseur de 1 pouce et moins, jusqu'à celle d'une feuille de papier, et qui sont composées d'aiguilles fines, blanches comme la neige, d'un éclat soyeux, demi-transparentes, très serrées, divergeant de plusieurs centres, et dont les différents groupes sont entrelacés les uns dans les autres. Quelquefois les aiguilles sont parallèles; elles se séparent facilement de la gangue, et sont alors très aiguës, et résistent comme l'asbeste à l'action du pilon dans le mortier. Pes. sp. = 2,836; dureté, à peu près 3. Elles fondent facilement au chalumeau, se boursouflent un peu, et donnent un émail blanc; elles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, et produisent une gelée. L'analyse a donné :

(1) Ann. des Mines, 1835, VIII, 536.
(2) Sillimann's American Journal, XLIV, 54.

			Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique. . . .	54,60		28,39	10
Chaux	33,65	9,53	12,16	4
Magnésie.	6,80	6,63		
Oxyde ferrique et alumine.	0,50			
Eau.	0,50		2,84	1

$$= 2 \left.\begin{matrix} C^2 \\ M^2 \end{matrix}\right\} S^3 + Aq.$$

Il est probable, cependant, que cette formule n'est pas la véritable for-
ule de ce minéral, mais que la composition doit être représentée par
$S^2 + C\,S^2$ avec ou sans eau et mélangée avec CS^3 hydraté. M. *Beck* l'a
pelé *stellite* dans la supposition que ce minéral est le même que celui
e M. *Thomson* a décrit sous ce nom (Rapp. 1837, p. 190, éd. s.); mais
dernier contient 6 p. 100 de silice de moins, moins de chaux, 5 p. 100
ılumine et deux fois plus d'eau.

WÖHLÉRITE. — M. *Scheerer* (1) a décrit un nouveau minéral qui se
ouve dans la siénite zirconifère des îlots du Fjord de Langesund aux
virons de Brevig, qu'il a appelé *wöhlérite*, en honneur de M. *Wöhler*.
se présente, soit en grains anguleux, soit en tables ou prismes irrégu-
rs avec des indications de clivages; la couleur en est jaune, et varie
ıtre le jaune et le brun; quelquefois on y voit des taches grisâtres. Il
onne une poudre blanche, et est faiblement demi-transparent, comme
zircone environ. Les faces du cristal ont un éclat vitreux, la cassure un
lat résineux. La cassure est conchoïde, quelquefois esquilleuse ou gre-
ue. Pes. sp., 3,41; dureté, entre l'apathite et le feldspath. Au chalumeau,
ans un bon feu, il fond et donne un verre jaunâtre. Avec les flux, il pro-
uit les réactions du fer et du manganèse. L'acide chlorhydrique le dé-
ompose quand il est pulvérisé et à l'aide de la chaleur. D'après l'analyse,
l renferme :

Acide silicique. . .	30,62
Acide tantalique. .	14,47
Zircone.	15,17
Oxyde ferrique. .	2,12
Oxyde manganeux.	1,55
Chaux.	26,19
Soude.	7,78
Magnésie. . . .	0,40
Eau.	0,24
	98,54

(1) Pogg. Ann., LIX, 327.

et en outre, des traces d'oxyde stannique. M. *Scheerer* a calculé résultats, la formule $\ddot{Z}^3$ $\dddot{Ta}$ + 5 ($Ca^3 \dddot{Si}$ + $\dot{Na}$ $\dddot{Si}$). En calculant, cela, la composition centésimale théorique, et négligeant les parti essentielles, on obtient :

	trouvé.	calculé.
Acide silicique . .	30,62	30,22
Acide tantalique. .	14,47	13,66
Zircone.	17,84	17,91
Chaux.	26,19	27,97
Soude.	9,73	10,24

Le nombre théorique obtenu pour la zircone est plus fort que c résulte de l'analyse. L'analyse de ce minéral a présenté quelqu blèmes difficiles à résoudre. La séparation de l'acide silicique et d tantalique s'opère très aisément par l'acide fluorhydrique, dans le les dissolvait, puis dont on chassait la silice par une addition d'ac furique, l'évaporation à siccité et la calcination; l'acide tantaliq seul et pur.

L'acide tantalique qui se dissout avec les bases dans l'acide difficile à isoler et exige plusieurs détours, pour lesquels je dois r au Mémoire original.

ÉRYTHRITE. — M. *T. Thomson* (1) a décrit et analysé pas n huit minéraux nouveaux. Il faudra voir ce qu'ils deviendront, qu nouveauté et la composition, lorsqu'ils auront été analysés par d'au mistes. Il possède une manière toute particulière de construire mules pour les minéraux; mais je laisserai les siennes de côté et ca de ses résultats, autant que cela peut se faire, des formules ordin

1° L'*érythrite* se trouve en abondance à Kilpatrick-Hill et d amygdaloïde, sur le versant méridional de Clyde, aux environs shoptown. Elle est rose de chair, d'où lui vient son nom, amorph sure compacte, de la dureté du feldspath, et a une pesanteur sp de 2,541. L'analyse a conduit au résultat suivant :

Acide silicique. . .	67,90
Alumine. . . .	18,00
Oxyde ferrique. . .	2,70
Chaux.	1,00
Magnésie. . . .	3,25
Potasse.	7,50
Eau.	1,00
	101,35

(1) Phil. Mag., XXII, 188.

qui correspond à un feldspath, dans lequel la moitié environ de la potasse est remplacée par de la magnésie et un peu de chaux; on peut l'envisager comme un mélange de $C S^3 + 3 A S^3$ avec $M S^3 + 3 A S^3$ et avec $K S^3 + 3 A S^3$, les deux derniers y entrant à peu près pour un même nombre d'atomes.

PERTHITE. — 2° La *perthite* paraît avoir été trouvée à Perth dans le Canada supérieur. Elle présente des prismes blancs à 4 pans, enchevêtrés, qui ont un éclat vitreux et une pesanteur spécifique de 2,586. Elle contient :

Acide silicique	76,00
Alumine	11,75
Magnésie	11,00
Oxyde ferreux	0,23
Eau	0,65
	99,63

Résultat qui conduit avec peine à la formule $M S^6 + A S^3$. Il y a un petit excès d'alumine; mais la séparation exacte de l'alumine et de la magnésie présente quelques difficultés.

PÉRISTÉRITE. — 3° La *péristérite* provient de la même localité que le précédent; elle est amorphe, rouge-brun, et irisante; mais la couleur dominante est le bleu, ce qui a conduit à lui donner ce nom qui vient de περιςτερα, pigeon, parce qu'il offre l'irisation des gorges de pigeons. Elle a une texture lamellaire imparfaite et l'éclat du verre. Pes. sp. = 2,568; dureté, 3,75 environ, un peu plus faible que celle du feldspath. Au chalumeau, elle devient blanche et ne fond pas; elle donne un verre vert avec la soude, et se dissout dans le borax sans le colorer. D'après l'analyse elle contient :

Acide silicique	72,35
Alumine	7,60
Potasse	15,06
Chaux	1,35
Magnésie	1,00
Oxydes ferrique et manganique	1,25
Humidité	0,50
	99,11

$$= \left.\begin{matrix}K\\C\\M\end{matrix}\right\} S^3 + A S^3.$$

SILICITE. — 4° La *silicite* se trouve dans une roche basaltique du comté d'Antrim, et tire son nom de l'analogie qu'elle présente avec le quartz.

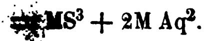
Elle est blanche tirant sur le jaune ; la texture en est lamellaire, la cassure conchoïde plate, l'éclat vitreux, la pesanteur spécifique = 2,666, la dureté, celle du quartz. Au chalumeau, elle donne une perle incolore avec la soude. Elle contient :

Acide silicique. . .	54,8
Alumine	28,4
Oxyde ferreux. . .	4,0
Chaux	12,4
Eau.	0,64

Ce minéral est évidemment une labradorite dans laquelle la petite quantité d'alcali est remplacée par de l'oxyde ferrique ; ces résultats conduisent exactement à la formule de la labradorite.

GYMNITE. — 5° La *gymnite* vient des collines pelées qui se trouvent à l'ouest de Baltimore. Le nom est tiré de γυμνος, nu, en considération des collines pelées, dénudées, où on l'a trouvée. Elle est amorphe, d'une couleur orange sale, demi-transparente, en lames minces ; elle a un éclat vitreux et résiste sous le marteau quand on veut la casser. Elle est moins dure que le feldspath ; pes. sp. = 2,2165. Au chalumeau, elle devient brune, donne une masse blanche opaque avec la soude, un verre incolore avec le borax, et prend une couleur rose avec le nitrate cobaltique, à l'aide d'une forte chaleur. Elle est composée de :

Acide silicique..	40,16
Magnésie	36,00
Alumine et oxyde ferrique.	1,16
Chaux.	0,80
Eau.	21,16
	99,72



$$MS^3 + 2M\,Aq^2.$$

Ce minéral est par conséquent un nouveau membre à ajouter à la série mentionnée pag. 152.

BALTIMORITE. — 6. La *baltimorite* se trouve dans les environs de Baltimore, et offre des aiguilles vert-grisâtre, accolées et soyeuses, qui ont une grande ressemblance avec l'asbeste. Elle est opaque ; mais en lames minces, elle est demi-transparente, moins dure que la chaux carbonatée. Au chalumeau, elle devient brune, sans fondre, donne, avec la soude, une scorie, et un verre transparent avec le borax. Elle se compose de :

Acide silicique.	40,95
Magnésie.	35,70
Oxyde ferreux.	10,05
Alumine.	1,50
Eau.	12,60
	99,80

$$= 2\left\{\begin{matrix} M^2 \\ f^2 \end{matrix}\right\} S^3 + 3\ Aq.$$

ALUN BASIQUE A BASE DE SOUDE. — 7. L'*alun basique à base de soude* du Pérou méridional est formé de fils blancs agglomérés, mous et soyeux, qui présentent çà et là des taches jaunes-rougeâtres. Il est soluble dans l'eau, la saveur rappelle celle de l'alun, et la pesanteur spécifique = 1,584. D'après l'analyse, il est composé de :

Sulfate sodique.	6,50
Alumine.	22,55
Acide sulfurique.	32,95
Eau.	39,20
	101,20

$$= 2\ \dot{Na}\ \dddot{S} + 2\ \dddot{\bar{Al}}\ \dddot{S}^2 + 10\ \dot{\bar{H}}.$$

ACADIOLITE. — 8. L'*acadiolite* de la Nouvelle-Écosse est jaune, et ressemble tellement à la chabasie, qu'on pourrait facilement la confondre avec elle. Pes. sp. = 2,0202. Elle renferme :

Acide silicique.	52,4
Alumine.	12,4
Chaux.	11,6
Oxyde ferrique.	2,4
Eau.	21,6

$= CS^3 + 2\left.\begin{matrix} A \\ F \end{matrix}\right\} S^3 + 6\ Aq$; la formule de la chabasie est

$$CS^3 + 3\ AS^3 + 6\ Aq.$$

ıcadiolite renferme, par conséquent, un $A\ S^3$ de moins que cette ère.

appelé, en outre, *prasélite*, à cause de sa couleur verte, un minéral patrick-Hill, qui n'est évidemment qu'un mélange mécanique de ırs silicates hydratés de magnésie, de chaux, d'oxyde ferreux et ıne.

MINÉRAUX CONNUS ET NON OXYDÉS. — GISEMENT DU DIAMANT DANS LE ROC. — M. *Lomonosoff* (1) a signalé à l'Académie des sciences de Paris que le diamant se rencontre dans le roc même, dit itacolumite, dans le Brésil, sur la rive gauche de Corsego dos Rios, dans la Serra da Grammagoa, à 43 milles portugais de la ville Tijucco ou Diamantina. Depuis plusieurs années, on exploite le diamant à cet endroit en faisant sauter le rocher avec de la poudre, cassant les éclats et lavant les débris sur un plancher.

DIAMANT NOIR.—A cette même occasion, on a présenté un minéral noir, rapporté de Bornéo par M. *Diard*, et qui était plus dur que le diamant. L'Académie fit faire les démarches nécessaires pour faire tailler cette pierre par un lapidaire habile, qui, après vingt-quatre heures de travail, n'avait pas réussi à user une seule des pointes dont la surface était hérissée; mais, en revanche, sa meule avait beaucoup souffert. M. *Dumas* émit alors l'opinion que ce diamant est probablement un *diamant de nature*, nom sous lequel on comprend de grands diamants opaques, sans plans de clivage, et qu'on emploie, à l'état pulvérisé, à la taille des diamants. Ces diamants ne sont cependant point noirs, et ce serait un fait bien intéressant si ce minéral eût été un diamant qui eût conservé la couleur noire et l'opacité du charbon.

M. *Brewster* (2) a décrit un phénomène optique qu'a présenté un diamant qui avait été taillé en loupe, et qui consistait à donner trois images de l'objet que l'on regardait à travers. Il attribua ce phénomène, d'après ses recherches, à ce que ce diamant taillé était composé de plusieurs individus cristallisés, dont la différente position relative était cause de la réfraction irrégulière.

PLOMB NATIF. — M. *Austin* (3) a rencontré du plomb natif dans les calcaires houillers, aux environs de Kenmar, dans le comté de Kerry en Irlande, et dans la même formation près de Bristol en Angleterre. Il se trouve dans des fentes et dans de petites cavités, souvent en couches très minces; mais dans la dernière localité en masses d'une demi-once.

NICKEL ET FER SULFULRÉS. — M. *Scheerer* (4) a examiné une combinaison de fer sulfuré et de nickel sulfuré, que l'on pourrait bien envisager comme une nouvelle espèce minérale, et qui est accompagnée de pyrite de cuivre dans un filon d'amphibole, près de Lillehammer en Norwége. Elle présente des masses couleur de bronze avec des plans de clivage parallèles aux faces de l'octaèdre régulier. Elle a un faible éclat métallique, une cassure grenue, fine, un peu conchoïde. Pes. sp. $= 4{,}60.$; la dureté est

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 241.
(2) Pogg. Ann., LVIII, 450.
(3) Phil. Mag., XXII, 234.
(4) Pogg. Ann., LVIII, 315.

celle de la pyrite magnétique ; elle n'est pas attirée par l'aimant. Au chalumeau, elle offre les réactions du fer ; mais avec les flux, elle donne une perle qui est noire en vertu du nickel réduit. Elle contient :

Soufre	36,45
Fer	42,70
Nickel	18,35
Cuivre	1,16
	98,66

ce qui conduit à la formule 2 $\acute{Fe}$ + $\acute{Ni}$, en négligeant le sulfure cuivrique.

PLAKODINE. — M. *Plattner* (1) a analysé la plakodine de Müsen (Rapp. 1842, p. 107), et l'a trouvée composée de :

Arsenic	39,707
Nickel	57,044
Cobalt	0,940
Cuivre	0.862
Soufre	0,617
	99,140

$= Ni^4 As$ ou $Ni^2 As$.

Un semblable arséniure niccolique renferme sur 100 parties, 38,866 d'arsenic et 61,134 de nickel.

GALÈNE ZINCIFÈRE. — M. *Lerch* (2) a analysé deux galènes de Przibram, qui, toutes deux, étaient cristallisées et entièrement exemptes de blende, et formant des hexaèdres parallèles entre eux, de ½ à 1 ligne de longueur. Elles contiennent :

	A	B
Plomb	81,80	83,64
Zinc	3,59	2,18
Soufre	14,41	14,41
	99,97	99,80

M. *Lerch* a calculé pour A la formule $\acute{Zn}$ + 8 $\acute{Pb}$, et pour B, $\acute{Zn}$ + 12 $\acute{Pb}$.

CUIVRE GRIS MERCURIFÈRE. — M. *Kersten* (3) a analysé un cuivre gris mercurifère de la mine Giuglielmo, dans le val di Castello en Toscane. Il

(1) Id., LVIII, 283.
(2) Ann. der Chim. und Pharm., XLV, 395.
(3) Pog. Ann., LIX, 131.

est noir, donne une raie rouge foncé, compacte, sans trace de texture cristalline, et une pes. sp. = 5,092. D'après l'analyse, il renferme :

Antimoine.	27,47	$\overset{'''}{\text{Sb}}$	37,748
Zinc.	6,05	$\acute{\text{Zn}}$	9,068
Fer.	1,89	$\acute{\text{Fe}}$	3,042
Mercure.	2,70	$\acute{\text{Hg}}$	3,123
Cuivre.	35,80	$\acute{\text{Cu}}$	44,897
Argent.	0,33	$\acute{\text{Ag}}$	0,378
Soufre.	24,17		
	98,41		

En réunissant les sulfures de zinc, de fer, de mercure et d'argent, et les désignant par R, la formule de ce minéral devient :

$$(\acute{R}\,\overset{'''}{Sb} + 3\,\acute{R}) + 2\,(\acute{Cu}\,\overset{'''}{Sb} + 3\,\acute{Cu}).$$

SULFURES NATIFS DOUBLES DE CUIVRE ET D'ARGENT. — M. *Domeyko* (1) a découvert dans le Chili, près de Catemo et San-Pedro, des combinaisons natives de cuivre sulfuré et d'argent sulfuré. Elles sont amorphes, gris d'acier bleuâtre, à cassure inégale, grenue et quelquefois lamellaire ; elles se laissent couper avec le couteau et prennent le poli par le frottement ; mais elles ne sont pas toujours formées des mêmes proportions. Elles se trouvent dans des filons de feldspath avec un peu de galène, d'oxyde cuivrique noir, du carbonate et du silicate cuivrique. Voici le résultat de ses analyses :

	S. Pedro.	Catemo.	Dito.	Dito.	S. Pedro.
Cuivre. . . .	75,51	63,98	60,58	53,94	53,38
Argent. . . .	2,96	12,08	16,58	24,04	28,79
Fer.	0,74	2,53	2,31	2,09	—
Soufre. . . .	20,79	21,41	20,53	19,95	17,83

Ces sulfures doubles jouissent d'une propriété qui ne se retrouve ni dans le cuivre gris, ni dans l'argent sulfuré, qui consiste à dégager de l'hydrogène sulfuré, quand, à l'état de poudre fine, on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré ; la liqueur dissout du chlorure cuivreux, et cette réaction continue jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une poudre noire,

(1) Ann. des Mines, 4e série, III, 9.

qui n'est plus attaquée par de nouvel acide. Ce résidu est composé de $\acute{Cu} + \acute{Ag}$.

Cuivre arsenical. — M. *Domeyko* (1) a trouvé en outre du cuivre arsenical dans le mont Calabazo à Coquimbo, et dans la mine d'argent San Antonio, dans le département de Copiapo. Dans la première localité, on exploitait, depuis 1840, des filons d'argent natif et d'oxyde cuivrique ; mais en arrivant à une plus grande profondeur, ils se trouvèrent remplacés par des ramifications de cuivre arsenical de 3 lignes au plus de puissance, de sorte que, ne pouvant plus retirer d'argent, on a abandonné l'exploitation.

Le cuivre arsenical est blanc, faiblement jaunâtre ; il a l'éclat métallique, est amorphe et cassant ; la cassure en est grenue et devient peu à peu jaune et luisante à l'air. En vase clos, la chaleur rouge ne l'altère pas ; il est complétement insoluble dans l'acide chlorhydrique. Au chalumeau, il fond facilement et répand l'odeur de l'arsenic. Celui de Calabazo est pur et renferme 71,65 p. 100 de cuivre et 28,36 d'arsenic = $Cu^3 As$.

La même combinaison se trouve à San Antonio, mais elle est mélangée avec un peu de pyrite de cuivre. L'analyse a donné :

Cuivre	61,93
Arsenic	20,39
Fer	0,46
Soufre	3,39
Gangue	12,39
	98,56

Il a aussi analysé une mine de cuivre gris de la même localité, et y a trouvé :

Cuivre	45,40
Fer	9,24
Zinc	0,99
Argent	0,30
Soufre	24,25
Arsenic	12,30
Antimoine	6,14
Gangue	0,92
	99,54

Moyen facile pour séparer la pyrite de cuivre de celle de fer. — M. *v. Kobell* (2) a trouvé que, lorsqu'on place un morceau de pyrite

(1) Ann. des Mines, 4e série, III, 9, pag. 5.

(2) Journ. für pr. Chemie, XXV, 471.

de cuivre sur une plaque de zinc, dans une dissolution de sulfate de cuivre, il se recouvre en peu de secondes d'une couche irisante violette, et quelques instants après, il se tapisse de cuivre métallique. Quand on le retire après la première coloration, qu'on le lave et qu'on le sèche, la couleur passe, au bout de quelques heures, au rouge, bleu brillant, etc., etc. Ce phénomène n'a pas lieu avec de la pyrite qui ne contient pas de cuivre, mais bien avec la pyrite magnétique. L'ammoniaque enlève cette coloration, mais l'acide chlorhydrique ne l'enlève pas. M. *v. Kobell* soupçonne qu'une pellicule d'oxyde peut être la cause de ce phénomène, ce qui s'accorderait bien avec la réaction de l'ammoniaque, mais pas avec celle de l'acide chlorhydrique, à moins que cela ne fût une conséquence de l'état électrique dans lequel se trouve le cuivre. On pourrait dès lors plutôt supposer que $\acute{Cu}\,\dddot{Fe}$ se convertit en $\acute{Cu}\,\acute{Fe}^2$.

MINÉRAUX OXYDÉS. — M. *Heintz* (1), sous la direction de M. *H. Rose*, a fait quelques recherches sur la matière colorante du silex, de la cornaline et de l'améthyste. Il mélangeait le silex, réduit en poudre fine, avec de l'oxyde cuivrique, et l'oxydait dans un courant d'air pur, dans l'appareil ordinaire des analyses organiques, et recueillait l'eau et l'acide carbonique, qu'il pesait.

30 grammes de *silex* du Jura lui ont donné 0,011 gr. d'acide carbonique et de l'eau. Le silex de Rügen a fourni, dans une expérience, 0,073 p. 100 d'acide carbonique et 0,331 d'eau, et dans une autre, 0,0802 d'acide carbonique et 0,3895 d'eau, ce qui correspond pour la première à 0,066 p. 100 de carbone, et 0,103 d'eau, et pour la seconde à 0,083 p. 100 de carbone et 1,298 d'eau.

Il paraît que M. *Heintz* ne connaissait pas alors mes expériences sur la composition du silex (K. Vet. Akad. Handl. 1840, p. 85), ni la méthode que j'ai suivie pour me procurer à l'état d'isolement la partie carbonée, qui paraît être une combinaison de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, puisqu'elle est soluble dans l'acide fluorhydrique, et qu'elle s'en dépose pendant l'évaporation de l'acide.

La couleur de la *cornaline* n'est pas due à une matière organique. Elle ne produit pas d'acide carbonique, et 0,391 p. 100 d'eau. D'après l'analyse, elle renferme, outre la silice, les matières étrangères suivantes :

Oxyde ferrique.	0,050 p. 100
Alumine.	0,081
Magnésie.	0,088
Potasse.	0,0043
Soude.	0,075
	0,2283

(1) Pogg. Ann., LX, 519.

Ce n'est qu'à l'oxyde ferrique qu'on peut attribuer la coloration.

L'*améthyste* (du Brésil) ne renferme pas non plus de charbon, et, outre la silice, elle contient les matières étrangères suivantes :

Oxyde ferrique.	0,0197	p. 100
Chaux.	0,0236	
Magnésie.	0,0133	
Soude.	0,0418	
	0,0984	

Les traces de manganèse qu'on a cherché à y découvrir étaient excessivement faibles, car le précipité obtenu par le sulfhydrate ammonique, après avoir séparé l'oxyde ferrique, résultant de la dissolution de 20 gr. d'améthyste dans l'acide fluorhydrique, par le succinate ammonique, et qui était noir par le fer qu'il contenait encore, n'a fourni, sur la lame de platine avec le carbonate sodique, qu'une coloration verte presque équivoque. M. *Heintz* en conclut que l'on ne peut pas attribuer la couleur de l'améthyste au manganèse, mais plutôt à une combinaison d'acide ferrique et de soude. On sait que l'améthyste perd sa couleur par la calcination, et conserve une faible teinte jaunâtre qui indique la présence de l'oxyde ferrique.

MANGANÈSE NOIR. — M. *Scheffler* (1) a analysé du manganèse noir d'Ilmenau, et y a trouvé :

	Pyrolusite.	Psilomelane.	Wade.
Oxyde manganoso-manganique. .	87,0	83,3	71,5
Oxygène.	11,6	9,8	7,1
Eau	5,8	4,3	9,8
Oxyde ferrique.	1,3	0,3	1,0
Baryte.	1,2	5,8	8,1
Chaux.	0,3	1,8	—
Alumine.	0,3	2,1	—
Acide silicique.	0,8	1,7	2,5

Dans une analyse de pyrolusite, il a obtenu jusqu'à 9,7 p. 100 de baryte.

URANPECHERZ. — M. *Rammelsberg* (2) a analysé l'uranpecherz de la mine de Tanne à Joachimsthal ; il a choisi pour cela les morceaux les plus purs, et a enlevé préalablement le carbonate calcique et ferreux, qui s'y trouvent à l'état de mélange, au moyen d'acide chlorhydrique très étendu. Il a obtenu :

Oxyde uranoso-uranique.	79,148
Acide silicique.	5,301
Chaux.	2,808
Magnésie.	0,457

(1) Archiv. der Pharm., XXXV, 260.
(2) Pogg. Ann., LIX, 85.

Plomb.	6,204
Fer.	3,033
Bismuth avec trace de cuivre et de plomb.	0,648
Arsenic.	1,126
Eau.	0,362

Il n'y a pas trouvé trace de vanadium ; l'acide silicique se gélatinise par la dissolution, et s'y trouve par conséquent à l'état de *a* silicate, probablement combiné avec la chaux et l'oxyde ferroso-ferrique, à peu près comme dans la liévrite. Puisqu'il ne contient pas de soufre, le plomb y est probablement combiné avec l'arsenic ; les quantités relatives de ces corps correspondent assez bien à Pb^2 As.

M. *Ebelmen* (1) a analysé le même minéral de la même localité. Il a obtenu des résultats fort différents de ceux que nous venons de rapporter, et cela, sans doute parce que le minéral contient des mélanges très différents, suivant les différentes places de la mine où on le prend.

Il a trouvé que lorsqu'on traite le minéral pulvérisé par l'acide chlorhydrique, il dégage d'abord de l'acide carbonique, puis de l'hydrogène sulfuré, et se dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique concentré, en séparant une gelée d'acide silicique qui est entièrement soluble dans la potasse. La poudre de ce minéral, chauffée au rouge dans un courant de chlore sec, ne donnait pas trace de chlorure d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. L'analyse paraît avoir été faite avec soin, comme l'on voit, et le compte rendu mentionne différents points dignes d'attention. L'eau a été déterminée en chauffant le minéral, à une douce chaleur, dans une atmosphère de nitrogène (de l'air qui avait passé sur du cuivre chauffé au rouge).

L'oxyde uranique, ainsi que celui qui se dissout dans le carbonate ammonique, a été séparé des oxydes non précipités, par le sulfhydrate ammonique, qui ne précipite pas l'oxyde uranique, mais bien les autres métaux. Le plomb et le soufre y ont été trouvés dans le rapport du sulfure plombique. L'on a recueilli l'acide carbonique dans l'eau de baryte, et on en a déterminé la quantité d'après le poids du carbonate barytique. Voici les résultats numériques de l'analyse :

Oxyde uranique noir.	75,23
Sulfure plombique.	4,82
Acide silicique.	3,48
Chaux.	5,24
Magnésie.	2,07
Soude.	0,25
Oxyde ferreux.	3,10
Oxyde manganeux.	0,82
Acide carbonique.	3,32
Eau.	1,85
	100,18

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 498.

L'acide carbonique ne s'y trouve pas en quantité suffisante pour saturer les bases, de sorte qu'une partie de ces dernières y sont combinées avec l'acide silicique.

Ce qu'il appelle ici oxyde d'urane noir n'est pas l'oxyde uraneux ordinaire, selon lui, mais une combinaison de 2 at. d'oxyde uraneux avec 1 at. l'oxyde uranique = $\dot{U}^2 \dddot{\text{U}}$. Voici ce qui l'a conduit à cette supposition : 100 p. de bichromate potassique anhydre, mélangées avec de l'acide chlorhydrique pur, ont dégagé une quantité de chlore, qu'on a recueilli dans de l'acide sulfureux liquide pour produire de l'acide sulfurique, et qu a produit 2,455 p. 100 de sulfate barytique (moyenne de 6 expériences très rapprochées). C'est un peu plus que l'on ne devrait obtenir d'après le calcul ; mais l'on n'est jamais sûr de la pureté du sel, qui peut contenir un peu de soude ou un peu de trichromate potassique qui expliquent l'excès. Il a employé ensuite le même bichromate et le même acide chlorhydrique pour dissoudre un poids donné du minéral, et a déterminé la diminution de la production du sulfate barytique. Ce qui manquait en poids correspondait à l'oxygène qui avait été absorbé par le sulfure plombique, l'oxyde ferreux et l'oxyde uraneux. En retranchant l'oxygène des premiers, on a obtenu l'oxygène absorbé par l'urane, qui était deux fois plus considérable, à peu près, que la quantité qu'il eût fallu si l'urane y eût été contenu à l'état d'oxyde vert $\dot{U} \dddot{\text{U}}$. Il trouve en outre une preuve en faveur de son hypothèse, dans la circonstance que, quelle que soit la finesse qu'on puisse atteindre en réduisant le minéral en poudre, on n'obtient jamais une poudre verte. Cette dernière circonstance semble cependant être due à une autre cause ; car lorsqu'on emploie l'uranpecherz comme couleur noire dans la peinture sur porcelaine, il conserve sa couleur noire, ce qui ne pourrait pas avoir lieu si elle était due à l'oxyde uraneux, qui devrait nécessairement se suroxyder.

M. *Ebelmen* ne dit rien quant au vanadium.

PECHURAN ROUGE-HYACINTHE. — M. *Ebelmen* (1) a soumis le pechuran rouge-hyacinthe (gummierz de M. *Breithaupt*), qui avait été analysé par M. *Kersten* (Rapp. 1833, p. 181, éd. s.), à un nouvel examen, pour voir s'il contient du vanadium. Il en a trouvé effectivement, et l'a extrait du minéral, sous forme d'acide vanadique, en le faisant bouillir dans une dissolution concentrée de soude.

FER DES MARAIS. — M. *Gottlieb* (2) a analysé trois mines de fer des marais (fer pisiforme).

A, celle d'Olonetz, est sphérique et recouverte, à la surface, d'une poudre jaune-brun; la pesanteur spécifique en est 3,14 à 3,20.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 333.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 349.

B, celle de Buzias, dans le Banat, ressemble à la précédente; m
grains en sont plus gros, la forme moins régulière et la surface unie
donne une poudre brun foncé, et a une pesanteur spécifique de
à 2,863.

C, du fleuve Sautée, dans la Nouvelle-Caroline. Elle se présen
masse conchoïde contournée, recouverte d'une couche jaune sal
pénètre dans l'intérieur. Elle donne une poudre brun-noir; la pesa
spécifique est 2,648 à 2,660.

	A	B	
Eau.	13,862	6,796	(
Oxyde ferrique	75,287	26,645	1(
Oxyde manganique.	1,813	8,846	1:
Oxyde cobaltique.	trace	trace	(
Alumine.	2,492	1,618	1
Acide apocrénique, chaux et magnésie.	1,542	1,720	1
Chlore.	—	—	(
Partie insoluble dans les acides. . .	5,004	54,375	5:

Ces analyses ont été exécutées sous la direction de M. *Redtenbach*
sont un appendice à l'analyse qu'a fait ce dernier de la mine de fer
neuse manganifère connue d'Ivan (Rapp. 1843, p. 170); elles ont
fourni de l'oxyde cobaltique, qui n'avait pas encore été signalé da
minerais de fer de ce genre.

Le rapport entre l'eau et l'oxyde ferrique, l'oxyde manganique et
mine est dans toutes $= \dddot{R}^2 \dot{H}^3$.

CHRYSOBÉRYLE. — M. *Damour* (1) a analysé le chrysobéryle de
dam et y a trouvé :

Alumine.	75,26
Glucine.	18,46
Oxyde ferrique.	4,03
Sable.	1,45
	99,20

$= \dddot{G}\ \dddot{Al}^3$ en négligeant le fer (Rapp. 1843, pag. 160).

ÉCUME DE MER. — M. *v. Kobell* (2) a analysé de l'écume de m
Thèbes en Grèce, et y a trouvé :

Acide silicique.	48,00
Magnésie.	20,06
Oxyde ferrique et trace d'alumine. .	12,40
Eau.	19,60

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 173.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 432.

M. *v. Kobell* la considère comme un mélange de $M S^3 + 2 Aq$ avec de l'hydrate ferrique; ce chimiste croit que l'écume de mer contient 2 atomes d'eau, au lieu de 1 atome, comme l'avait indiqué M. *Lychnell.* Il faut, du reste, faire observer que la différence de ces données vient de ce que M. *Lychnell* séchait l'écume de mer dans le vide sur de l'acide sulfurique, et que ce corps poreux condense une forte proportion d'eau hygroscopique de l'air.

SAPONITE DU MAROC. — M. *Damour* (1) a analysé de la saponite du Maroc, qui est un objet de commerce en Algérie, parce que les indigènes s'en servent pour leurs bains. On l'exploite dans une montagne du Maroc, qui porte le nom dè Jebel-Zalagh, et qui est située entre Ferz et Cheluhl.

Ce minéral est brun-chocolat, amorphe, et se laisse couper avec le couteau, comme du savon. Il gonfle dans l'eau, devient lamelleux et se délaie avec l'eau en prenant le plus haut degré de ténuité ou de division mécanique. Au chalumeau, il forme un émail blanc sur les bords. Chauffé dans le tube, il devient noir et donne de l'eau qui rougit le tournesol, et qui précipite le chlorure barytique.

La facilité avec laquelle ce minéral se mélange avec l'eau est due à la présence de 2,786 p. 100 de sels solubles, qui, en se dissolvant, laissent la partie insoluble à un état de division aussi parfait. Ces sels solubles sont le sulfate potassique 0,6, et le sulfate magnésique 2,156 p. 100; mais ils sont combinés dans le minéral avec de l'eau de cristallisation, car ce dernier perd 5,33 p. 100 de son poids par des lavages. M. *Damour* y a trouvé un peu plus d'acide sulfurique que les bases ne peuvent saturer, et a eu une petite perte, qui est due évidemment à ce que le sel contient une petite quantité d'ammoniaque. Le minéral, convenablement lavé, a été séché dans le vide et décomposé par l'acide chlorhydrique; il contient :

Acide silicique	55,00
Magnésie	28,00
Oxyde ferrique	1,40
Alumine	1,20
Chaux	1,01
Potasse	0,52
Eau	10,35
Sable	1,50
	98,98

Il est donc composé en grande partie de $M S^3 + Aq$.

SILICATES ALUMINIQUES. — M. *Axel Erdmann* (2) a analysé quelques

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 316.
(2) K. Vet. Akad. Handling.; 1842, p. 19.

silicates aluminiques, dont je retracerai ici la composition, en y ajoutant celle de la bamlite (Rap. 1842, p. 111), et qui font suite aux analyses des silicates aluminiques mentionnées dans le Rapport précédent, pag. 157 et suivantes.

NOM.	Acide silicique.	Alumine.	Oxyde ferrique.	Oxyde manganique.	Chaux.	Dureté.	Pesanteur spécifique.	Formule minéralogique.	FORMULE CHIMIQUE.
Bamlite. . . .	56,90	40,73	1,04	—	1,04	6,5	2,984	A^2S^3	$\dddot{Al}\,\dddot{Si}^3 + \dddot{Al}$
Andalousite de Lisenser Alpe.	39,99	58,60	0,72	0,83	—	7,5	3,154	A^4S^3	$\dddot{Al}\,\dddot{Si}^3 + 3\dddot{Al}$
Fibrolite, Chester, Amér. Sept.	40,05	58,88	0,74	—	—	7,5	3,239	A^4S^3	Id.
Cyanite du Tyrol	37,36	62,09	0,71	—	trace	7,5	3,661	A^3S^2	$2\dddot{Al}\,\dddot{Si}^3 + 7\dddot{Al}$
Cyanite de Röroos. . . .	34,40	61,86	0,52	—	$\dot{Cu}$ 0,19	7,5	3,124	A^3S^2	Id.

Si l'on réunit à ces combinaisons l'agalmatholite, qui, d'après M. *Lychnell*, est A S^3, c'est-à-dire le silicate neutre et le xénolite, qui, d'après M. *Komonen*, est A S $= \dddot{Al}\,\dddot{Si}^3 + 2\dddot{Al}$, l'on a, outre le silicate neutre, les combinaisons de celui-ci avec 1, 2 et 3 at. d'alumine, et de plus, la dernière combinaison, qui est encore plus basique, et qui renferme 7 at. d'alumine sur 2 at. de sel neutre.

CÉRITE. — M. *Hermann* (1) a analysé la cérite et y a trouvé :

Acide carbonique.	4,62
Acide silicique.	16,06
Oxyde céreux.	26,55
Oxyde lanthanique.	33,38
Eau.	9,10
Alumine.	1,68
Oxyde ferrique.	3,53
Chaux.	3,56
Oxyde manganique.	0,27
Oxyde cuivrique.	trace
	98,75

Il ne dit pas, dans son Mémoire, qu'il n'a trouvé dans ce minéral ni de l'yttria, ni de l'oxyde cobaltique, qui y ont cependant été signalés précédemment par d'autres chimistes. Qu'il n'y ait pas trouvé de didymium, cela se comprend; car il en nie l'existence, et prétend que les données sur ce corps sont des erreurs (Voy. pag. 63). La formule qu'il déduit par le calcul

(1) Journ. für pr. Chemie, XXX, 193.

de ces résultats est $\dot{C}e^3 \dddot{S}i^2 + \dot{L}a^3 \ddot{C} + 6 \dot{H}$, et pour arriver à cette formule, il néglige tous les éléments qui suivent après l'eau, et parmi lesquels se trouvent 3 $\frac{1}{3}$ p. 100 de chaux caustique, qui, selon lui, bien qu'elle soit la plus forte base qui y soit contenue, n'y serait pas combinée avec un corps électro-négatif. On peut considérer cela comme un exemple qu'il ne faut pas suivre quand on calcule des formules.

ÉMERAUDE DE FINLANDE. — M. *Moberg* (1) a analysé l'émeraude de Somero et de Tammela.

	S	T
Acide silicique.	67,359	66,615
Glucine.	12,747	12,749
Alumine.	16,465	16,514
Oxyde ferrique.	1,497	3,026
Acide tantalique. . . .	0,280	0,102

$$= GS^2 + AS^2.$$

MÉLILITE ET HUMBOLDTILITE. — M. *Damour* (2) a analysé la mélilite t la humboldtilite, et a trouvé que c'est le même minéral.

La *mélilite* se trouve dans les roches basaltiques de Capo-di-Bove ; elle st tantôt noyée dans la roche, tantôt dans des morceaux détachés, et est istallisée en petits grains d'un jaune sale qui atteignent rarement 1 diaètre de 3 millimètres. Ces cristaux sont ou des prismes droits à base care, ou bien des prismes réguliers à huit pans. On en rencontre, en outre, quemment dans les basaltes aux environs de Rome.

L'*humboldtilite* se trouve dans des cavités de la lave du Vésuve, et ésente la même forme cristalline. Les résultats de l'analyse sont les suints :

	Mélilite.	Humboldtilite.
Acide silicique.	39,27	40,69
Chaux.	32,47	31,81
Magnésie.	6,44	5,75
Potasse.	1,46	0,36
Soude.	1,95	4,43
Oxyde ferrique.	10,17	10,88
Alumine.	6,42	4,43

Si l'on fait la somme de l'oxygène des bases à 1 at. d'oxygène, et celle l'oxygène de l'oxyde ferrique et de l'alumine, on trouve que les bases at. d'oxygène contiennent deux fois plus d'oxygène que les oxydes à t. d'oxygène, et que l'acide silicique contient la même quantité d'oxyie que les premières. En désignant par *r* les bases à 1 at. d'oxygène,

) Acta Soc. Sc. Fennicæ, II, 71.
) L'Institut, n° 518, p. 106.

et par R les bases à 3 at. d'oxygène, on obtiendra la formule $2\,r\,S + R\,S$, qui exprime un genre de composition peu fréquent. L'analyse prouve que ces deux minéraux n'en forment qu'un seul, pour lequel M. *Damour* propose le nom commun de humboldtilite.

DIALLAGE. — M. *v. Kobell* (1) a fait observer que, parmi les minéraux qui portent le nom de diallage, il s'en trouve qui sont infusibles au chalumeau, d'autres qui fondent à peu près aussi facilement que l'almandine, et que cette différence exige qu'on fasse une distinction.

Il a analysé le diallage fusible de Grossarl dans le Salzbourg, et l'a trouvé composé de :

		Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique. . .	50,20	26,08	27,85
Alumine.	3,80	1,77	
Chaux.	20,26	5,69	13,94
Magnésie. . . .	16,40	6,34	
Oxyde ferreux. . .	8,10	1,91	
Oxyde manganeux.	trace		
	99,06		

résultat qui correspond à la formule $\left.\begin{matrix}M\\C\\f\end{matrix}\right\}S^2$, en admettant que l'alumine y remplace de la silice. La formule des diallages infusibles est, au contraire, MS^2 ou $\left.\begin{matrix}M\\f\end{matrix}\right\}S^2$.

HARMOTOME CALCIQUE. — Dans le Rapport 1837, pag. 108, éd. s., j'ai mentionné les analyses de M. *Koehler* de l'harmotome calcique et de l'harmotome barytique, qui prouvent que la formule qui exprime la composition de ses minéraux n'est pas la même, bien qu'ils possèdent la même forme cristalline. M. *Connell* (2), pour se rendre compte de cette circonstance, a soumis l'harmotome calcique de Giant-Causeway, appelé aussi phillipsite, à une nouvelle analyse. Il est cristallisé distinctement, demi-transparent, et a une pesanteur spécifique de 2,17 ; il contient :

Acide silicique. .	47,35		24,83	8
Alumine. . . .	21,80		10,18	3
Chaux.	4,85	1,36		
Potasse. . . .	5,55	0,94	3,24	1
Soude.	3,70	0,94		
Eau.	16,96		15,07	$4\frac{1}{2}$

$$= 2 \left.\begin{matrix}C\\K\\N\end{matrix}\right\}S^2 + 6\,A\,S^2 + 9\,Aq.$$

(1) Journ. für pr. Chemie, xxx, 472.
(2) Edinb. Phil. Journ., xxxv, 375.

Ce minéral n'avait pas été analysé auparavant, et jusqu'à présent l'on n'avait jamais trouvé de soude dans les différentes variétés d'harmotomes. M. *Kohler* avait trouvé la formule :

$$\left.\begin{matrix} C \\ K \end{matrix}\right\} S^2 + 4\ AS^2 + 6\ Aq.$$

Cependant, quand on compare les analyses des harmotomes calciques, on trouve que les résultats numériques s'accordent si bien, qu'il paraît que, jusqu'ici, une certaine quantité de soude échappée à l'analyse a été calculée comme potasse ; s'il en est ainsi, on peut les ramener tous à une même formule commune.

Beaumontite. — Dans le Rapport 1840, pag. 120, il a été question d'un minéral que M. *Lévy* avait trouvé dans le gneiss aux environs de Baltimore, et qu'il a décrit sous le nom de beaumontite. M. *Delesse* (1) a analysé ce minéral, dont la pesanteur spécifique est 2,24. Au chalumeau, dans le tube, il donne de l'eau, gonfle, et devient farineux ; dans la flamme, il fond et se réduit en une perle opaque. Avec le sel de phosphore, il donne un verre opaque, et un verre transparent avec la soude. L'acide chlorhydrique le décompose difficilement et imparfaitement. Pour l'analyser, on l'a calciné avec du carbonate barytique ; il contient :

		Rapport de l'oxygène.		
Acide silicique. . .	64,2		33,3	15
Alumine.	14,1		6,6	3
Oxyde ferreux. . .	1,2	0,3		
Chaux.	4,8	1,3	2,2	1
Magnésie.	1,7	0,6		
Soude et perte. . .	0,6			
Eau.	13,4		11,9	5

$$= \left.\begin{matrix} C \\ M \\ f \end{matrix}\right\} S^6 + 3\ AS^3 + 5\ Aq.$$

Cette formule est celle de l'épistilbite, avec la différence que, dans celle-ci, le premier terme contient du bi-silicate calcique, tandis que celle de l'épistilbite contient $C\ S^3$. du silicate neutre.

Ripidolite. — M. *Delesse* (2) a aussi analysé la ripidolite (Rapp. 1840, pag. 131) de Mauléon dans les Pyrénées, où elle se trouve en écailles hexagones vert-olive dans un calcaire argileux et magnésifère ; elle présente aussi des prismes hexagones. La pesanteur spécifique en est 2,615. Elle contient :

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 385.
(1) Ibid., 396.

Acide silicique	32,1
Alumine	18,5
Oxyde ferreux	0,6
Magnésie	36,7
Eau	12,1

résultat qui conduit à la formule $M A^3 + 2 M^2 S^3 + 4 Aq$.

JEFFERSONITE. — M. *Thomson* (1) a fait une nouvelle analyse de la jeffersonite; elle avait été analysée en premier lieu par M. *Keating*, Rapp. 1823, pag. 156, éd. s., qui avait trouvé qu'elle contenait un silicate neutre de chaux, de magnésie, d'oxyde ferreux, d'oxyde manganeux et d'oxyde zincique. M. *Thomson* n'y a pas trouvé de zinc, et a été conduit à une composition fort différente. Voici les résultats de son analyse :

Acide silicique	44,50
Alumine	14,55
Chaux	22,15
Magnésie	4,00
Oxyde ferreux	12,30
Eau	1,88
	99,35

qui ne conduisent pas à une formule quelque peu probable. Celle que M. *Thomson* a calculée, $4 CS + 4 AS + 2 f S^2 + MS^2$, est complétement inadmissible, car il est contraire aux principes de la chimie que $f S^2$ et C S se trouvent ensemble dans une même combinaison.

ORTHITE. — M. *H. Rose* (2) a analysé un orthite de Hittere, et y a trouvé de la glucine; mais il est probable que cet orthite contenait un mélange d'orthite et de gadolinite, circonstance que présente également la gadolinite d'Ytterby qui se gonfle au chalumeau (Rapp. 1837, p. 207, éd. s.).

GADOLINITE. — M. *Rose* (3) a déterminé la pesanteur spécifique d'un grand nombre de gadolinites d'Ytterby, et a trouvé qu'elle variait entre 4,097 et 4,226. Après que la gadolinite a passé au jaune, par la calcination, la pesanteur spécifique en est 4,286 à 4,456; c'est-à-dire que toutes, même les plus légères, prennent une pesanteur spécifique plus considérable par la calcination.

MICA LITHINIFÈRE CHLORÉ. M. *Stein* (4) a analysé un mica d'Altenberg, dans l'Erzgebirg saxon, qu'on utilise à Dresde, dans l'établissement des eaux minérales artificielles, pour en extraire la lithine. Il contient une ma-

(1) Phil. Mag., XXII, 193.
(2) Pogg. Ann., LIX, 103.
(3) Pogg. Ann., LIX, 481.
(4) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 295.

tière organique qui noircit les sels et qu'on ne peut enlever qu'avec peine. En essayant de l'extraire au moyen de l'alcool, on a pu en séparer une petite quantité, mais l'alcool avait dissous en même temps du chlorure lithique. L'analyse a fourni :

Acide silicique. . . .	47,01	
Oxyde ferrique. . . .	14,34	ou oxyde ferreux. 12,569
Alumine.	20,35	
Oxyde manganeux. . .	1,53	
Potasse.	9,62	
Lithine.	4,33	
Fluor.	1,43	
Chlore.	0,40	
Perte par la calcination.	1,53	
	100,54	

MICA CHROMIFÈRE.— M. *Schafhœutl* (1) a examiné un mica chromifère de Schwarzenstein en Tyrol, dans lequel il a trouvé 5,9 p. 100 d'oxyde chromique, et du reste, les mêmes corps, à quelques proportions différentes près, que dans celui dont nous avons retracé l'analyse dans le Rapport précédent, p. 165.

NÉPHRITE. — Il a aussi analysé de la néphrite taillée, d'une localité inconnue, et y a trouvé :

Acide silicique.	58,880
Alumine.	1,564
Chaux.	22,387
Magnésie.	12,151
Oxyde ferrique.	2,811
Oxyde manganique.	0,828
Potasse.	0,800
Eau.	0,268

PORCELANSPATH. — En outre, il a analysé le porcelanspath, qui lui a fourni :

Acide silicique.	49,200
Alumine . , ...	27,300
Chaux.	15,480
Soude.	4,527
Potasse.	1,227
Chlore.	0,924
Eau.	1,200
	99,200

(1) Ann. Ch. der und Pharm., XLVI, 325.

Et enfin, le spathfluor bleu, appelé aussi fluor fétide (stinkfluss) de Welserdorf, dans le haut Palatinat. Il prétend, en se fondant sur ses expériences, que la matière odorante qui a donné lieu au nom de ce minéral, est composée d'acide chloreux (?) et d'une combinaison de carbone, d'hydrogène et de nitrogène.

SPHÈNE. — M. *Fuchs* (1) a analysé le sphène par un procédé nouveau qui est de son invention. Il a calciné le minéral avec 3 p. de potasse, lessivé le produit avec de l'eau, et déterminé l'acide silicique dissous dans la potasse. Ensuite, il fait digérer le résidu insoluble dans l'eau, pendant six jours, dans un flacon bien fermé, à 20° ou 40° avec de l'acide chlorhydrique concentré et des lames de cuivre bien décapées et pesées, qui traversent le liquide d'outre en outre. Quand les six jours sont écoulés, on filtre la liqueur, qui est bleu foncé et opaque, pour la séparer de l'acide silicique, puis on retire le cuivre et on le pèse. Il faut laver l'acide silicique avec de l'acide nitrique, pour enlever le cuivre qu'il entraîne.

La dissolution bleue s'oxyde rapidement au contact de l'air, pendant qu'on l'évapore à siccité ; on lave ensuite le résidu sec avec de l'eau, qui contient de l'ammoniaque libre et du sel ammoniac, et qui laisse un résidu de 43,65 p. 100 d'acide titanique. En calculant la quantité d'acide titanique contenue dans le minéral, d'après la quantité de cuivre dissous, et dans la supposition que 2 at. de $\ddot{Ti}$ ont donné lieu à 1 at. de $\dddot{\overline{Ti}}$, on obtient 43,21 p. 100 d'acide titanique. La chaux a été ensuite précipitée par de l'oxalate ammonique. Voici le résultat de l'analyse :

	trouvé.	at.	calculé.
Acide silicique.	32,52	10	32,80
Acide titanique.	43,21	15	42,91
Chaux.	24,18	12	24,29
	99,91		

M. *Fuchs* en déduit la formule 4 ($\dot{Ca}^2\,\ddot{Ti}^5$) + 2 ($\dot{Ca}^3\,\dddot{Si}^2$), et croit qu'il n'est pas probable que la formule de M. *Rose* $\dot{Ca}\,\ddot{Ti}^3 + \dot{Ca}\,\dddot{Si}^3$, qui conduit à la composition théorique suivante :

Acide silicique.	34,49
Acide titanique.	44,73
Chaux.	21,08

soit plus exacte, parce qu'elle est plus simple.

GREENOWITE. — M. *Breithaupt* (2), en se fondant sur les caractères

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XLVI, 319.
(2) Pogg. Ann., LVIII, 277.

extérieurs, a cherché à prouver que la greenowite est un sphène dans lequel la chaux est remplacée par de l'oxyde manganeux.

Wolfram. — M. *Ebelmen* (1) a analysé du wolfram de Limoges et du Zinnwald, et a remarqué qu'on pouvait les décomposer, au moyen de l'acide chlorhydrique bouillant, en acide tungstique et en oxyde ferreux et manganeux. Par ce procédé, on peut, selon lui, décomposer ce minéral tout aussi complétement que par la calcination avec la potasse, et l'on n'obtient pas d'excès, ce qui devrait arriver nécessairement, si le tungstène était contenu dans le wolfram à un degré d'oxydation inférieur. Les résultats numériques suivants se rapportent à l'analyse du wolfram du Zinnwald :

	Par l'ac. chlorydr.	Par la potasse.
Acide tungstique	75,99	—
Oxyde ferreux.	9,45	9,78
Oxyde manganeux. . . .	14,07	13,85
Chaux. . , ...	0,56	0,40
	100,07	

Ce résultat semble prouver, de la manière la plus évidente, que ce minéral est véritablement composé ainsi que l'indique M. *Ebelmen*, et que la couleur bleue qu'il communique à l'acide sulfurique est due à l'action réductive exercée par les oxydes ferreux et manganeux.

M. *Margueritte* (2) a cherché à rattacher l'opinion de M. *Schaffgotsch* (Rapp. 1841, p. 169), savoir, que le wolfram contient de l'oxyde tungstique $\dddot{\bar{W}}$ et non de l'acide tungstique $\ddot{W}$, avec la composition du minéral, en représentant cette dernière par la formule $\dddot{\bar{R}}\,\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{W}}}$. Cette composition offre cependant peu de probabilité, car le transport de l'oxygène ne peut être dû qu'à l'affinité de l'acide sulfurique, aussi bien pour la base que pour l'acide, et en vertu de laquelle la première se suroxyde pour rendre le second soluble.

Wolfram cuivrique. — M. *Domeyko* (3) a analysé un wolfram vert de la mine de cuivre de L'lamuco à Coquimbo, qui est composé de :

Acide tungstique.	75,75
Chaux.	18,05
Oxyde cuivrique.	3,30
Acide silicique.	0,75
	97,85

Molybdate plombique calcarifère. — Il a aussi examiné du molybdate

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 50.
(2) L'Institut, n° 511, p. 347.
(3) Ann. des Mines, 4e série, III, 15.

plombique, cristallisé en octaèdres jaunes, du Chili, mais dont la localité n'était pas précisée. Il a trouvé :

Acide molybdique.	42,2
Oxyde plombique.	43,0
Chaux.	6,3
Oxyde ferrique.	8,5
	100,0

SOUDE NATIVE. — M. *Wackenroder* (1) a analysé de la soude native de Hongrie (soude de Debreczin), et l'a trouvée composée de :

Carbonate sodique	89,841
Sel marin.	4,342
Sulfate sodique.	1,627
Phosphate sodique ($\dot{Na}^3 \ddot{\overline{P}}$). . . .	1,459
Sulfate potassique.	0,028
Carbonate magnésique.	0,245
Carbonate calcique.	0,240
Oxyde ferrique siliceux.	0,420
Silicate sodique.	1,611
Silice.	0,150
	99,963

GAYLUSSITE. — M. *Descloizeaux* (2) a décrit et figuré la forme cristalline de la gaylussite, et M. *Boussingault* (3) en a fait une nouvelle analyse pour déterminer l'eau plus exactement que cela n'avait eu lieu précédemment. Il a trouvé :

Carbonate sodique.	34,5
Carbonate calcique.	33,6
Eau.	30,
Argile à l'état de mélange.	1,5

$$= \dot{Na}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C} + 5\dot{\overline{H}}.$$

CARBONATE FERREUX. — M. *Breithaupt* (4) a cherché à montrer que la junckérite (Rapp. 1836, p. 299, éd. s.), qui, d'après des données antérieures, est du carbonate ferreux cristallisé dans la forme de l'aragonite, possède exactement les mêmes plans de clivage que le carbonate

(1) Archiv. der Pharm., XXXV, 271.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 489.
(3) Ibid., VII, 488.
(4) Pogg. Ann., LVIII, 278.

erreux rhomboédrique ordinaire, et a en outre décrit et figuré une nouvelle variété cristalline de carbonate ferreux, un spath ferreux de la mine le Stahlhäuschen à Saalwald près de Lobenstein.

CARBONATE ZINCIQUE. — M. *v. Kobell* (1) a analysé du carbonate zincique, spath zincique de Nertschinsk; il y a trouvé :

Carbonate zincique.	96,00
Carbonate plombique.	1,12
Carbonate ferreux	2,03
	99,15

ARSÉNIATE FERRIQUE. — ARSÉNIOSIDÉRITE. — M. *Dufrénoy*(2) a examiné de l'arséniate ferrique de la mine de manganèse de la Romanèche. Il forme des fils parallèles que l'on peut séparer comme ceux de l'asbeste dur; il est brun-jaunâtre et devient plus foncé à l'air. M. *Dufrénoy* l'a appelé *arséniosidérite*, et l'a trouvé composé de :

		Rapport de l'oxygène.
Acide arsénique.	34,26	11,89
Oxyde ferrique.	41,31	12,66
Oxyde manganique.	1,29	0,39
Chaux.	8,43	2,36
Potasse.	0,76	—
Acide silicique (gélatineux). . .	4,04	2,10
Eau.	8,75	7,99

La formule qu'il a déduite de ces résultats, pour en représenter la composition, est difficile à comprendre, $= 2\,F^2\,Ar + CAr + 3\,Aq.... + S$. Si l'on néglige l'acide silicique, ce qui toutefois ne devrait pas se faire, on trouve que ce minéral est formé de $Ca^3\ddot{A}s + 2\,\ddot{F}e^3\ddot{A}s + 9\,\dot{H}$. Cependant, la circonstance qu'il brunit à l'air prouve évidemment qu'il contient aussi du sel ferreux, et qu'il est composé d'un mélange d'arséniates basiques et d'un peu de silicates.

FLEURS DE NICKEL ET DE COBALT.—M. *Kersten* (3) a examiné des fleurs le cobalt et de nickel de plusieurs localités différentes; il a trouvé qu'on peut en exprimer la composition par $Co^3\ddot{A}s + 8\,\dot{H}$ et $Ni^3\ddot{A}s + 8\,\dot{H}$, et ajoute que la base est souvent remplacée partiellement par de l'oxyde ferreux et de la chaux, et dans le cobalt arséniaté, en outre, par de l'oxyde niccolique, tout comme l'oxyde cobaltique remplace quelquefois une partie de la base dans les fleurs de nickel.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 480.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 382.
(3) Pogg. Ann., VX, 251.

SALPÊTRE DU CHILI. — M. *Hochstetter* (1) a analysé le salpêtre du Chili et l'a trouvé composé de :

Nitrate sodique.	94,291
Chlorure sodique.	1,990
Sulfate potassique.	0,239
Nitrate potassique.	0,426
Nitrate magnésique.	0,858
Résidu insoluble	0,203
Eau.	1,993
	100,000

Il n'est pas question, dans son Mémoire, d'iodure sodique, bien que M. *Hayes* (Rapp. 1842, p. 122) en ait trouvé.

M. *Lambert* (2) prétend que ce salpêtre renferme, non seulement de l'iodure sodique, mais aussi de l'iodate sodique.

MAGNÉSIE SULFATÉE. — M. *Bouis* (3) a trouvé du sulfate magnésique pur dans la carrière de gypse de Fitou, dans le département de l'Aude, où il forme des ramifications qui traversent le gypse. Il se présente en masse fibreuse, soluble dans l'eau, et composée de :

Acide sulfurique.	34,37
Magnésie.	17,30
Eau.	48,32

$= \mathrm{Mg}\dddot{\mathrm{S}} + 6\,\dot{\mathrm{H}}$. Il est probable que la formule indique 1 atome d'eau de moins que le minéral n'en contient ; car le même minéral de Calatayud, qui lui ressemble parfaitement, renferme $7\,\dot{\mathrm{H}}$.

ALUNITE. — M. *Berthier* (4) a analysé l'alunite de Beregszasz en Hongrie. Ce minéral s'y présente en masse cristalline pénétrée de cavités dans lesquelles se trouve la combinaison pure, cristallisée en petits rhomboèdres brillants et transparents, qui se rapprochent du cube. Il est insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ; mais il se dissout, à l'aide de la chaleur, dans l'acide sulfurique concentré et dans une forte lessive de potasse caustique. Il est composé de :

Acide sulfurique.	27,0
Potasse.	7,3
Alumine.	26,0
Eau.	8,2
Quartz insoluble.	26,5
Oxyde ferrique.	4,0
	99,0

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XLV, 340.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 201.
(3) Revue scientif. et industrielle, XIV, 300.
(4) Ann. des Mines, 4e série, II, 459.

$$= \dot{K}\dot{\ddot{S}} + 3\,\dddot{Al}\dddot{S} + 6\,\dot{H}.$$

Cette formule doit exprimer également la véritable composition d'autres alunites provenant d'autres localités, à moins qu'il ne s'en trouve aussi qui contiennent 1 ou 2 at. de $\dddot{Al}\dddot{S}$.

APATÉLITE. — FER SULFATÉ BASIQUE. — On trouve dans des bancs d'argile, près d'Auteuil, une ocre jaune en rayons, que M. *Meillet* (1) a analysée, et qui s'est trouvée être du sulfate ferrique, qu'il a appelée *apatélite*, de ἀπατηλης, trompeur, parce qu'on l'avait considérée comme de l'ocre ordinaire. Il l'a trouvée composée de :

		Rapport de l'oxygène.
Acide sulfurique.	42,90	24,7
Oxyde ferrique.	53,30	16,0
Alumine.	trace	
Eau.	3,96	3,5

$$2\,\dddot{Fe}\,\dddot{S}^3 + \dddot{Fe}^2\,\dot{H}^3.$$

PLOMB PHOSPHATÉ BRUN. — M. *Lerch* (2) a analysé du plomb phosphaté de Bleistadt, qui lui a donné le résultat suivant :

Oxyde plombique.	80.29
Chaux.	0,52
Oxyde ferreux.	0,46
Acide chlorhydrique	2,64
Acide phosphorique et fluor. . . .	16,09
	100,00

d'après lequel il calcule la formule $\left.\begin{matrix}Pb & Gl \\ Ca & F\end{matrix}\right\} + 3\left\{\begin{matrix}\dot{P}b^3 \\ \dot{C}a^3 \\ \dot{F}e^3\end{matrix}\right\}\dddot{P}$

YTTRIA PHOSPHATÉE. — *Scheerer* (3) a prouvé que la localité où se trouve l'yttria phosphatée n'est point Lindesnæs, ainsi que M. *Tank* me l'avait écrit, mais Hitterö dans le Fleckefjord, à cinq milles de là, d'après une notice écrite qu'a laissée ce dernier. On comprend facilement quelle a été la cause de l'indication inexacte que j'avais reçue ; car, quand on m'envoya ce minéral pour l'analyser, il venait d'être trouvé pour la pre-

(1) Revue scientif. et industrielle, XI, 254.
(2) Ann. der Ch. und Pharm., XLV, 328.
(3) Journ. für pr. Chemie. XXIX, 135 ; XXX, 402.

mière fois, et ceux qui trouvent de nouveaux minéraux ne communiquent pas volontiers la localité à d'autres qui pourraient exploiter la découverte à leur profit. Elle se trouve dans un granit grossier, et y est accompagnée d'orthite. M. *Scheerer* en a déterminé la forme cristalline, qui est un cubo-octaèdre dont les angles sont de 124° et de 82°. M. *Haidinger*, qui a mesuré l'échantillon que je possède, a trouvé 120° et 90°.

Topaze et pycnite. — M. *Forchhammer* a analysé la topaze et la pycnite. Il a déterminé la perte qu'éprouve la topaze par la calcination, et a trouvé qu'elle est à peu de chose près la même pour des topazes différentes. Cette perte consiste, après que l'eau a été chassée à une chaleur modérée, en gaz fluosilicique, qui diminue naturellement la quantité de fluor que fournit l'analyse. Cette circonstance lui suggéra l'idée de traiter le minéral, après la calcination avec l'alcali, par de l'acide sulfurique concentré, et de recueillir et de décomposer le gaz fluosilicique. De cette manière, il trouva que la perte par la calcination s'accordait avec la quantité de fluor fournie par l'analyse. Voici la moyenne de plusieurs analyses de topazes :

		Calculé d'après la formule.
Alumine.	55,14	54,92
Acide silicique. . . .	35,52	35,27
Fluor.	17,21	17,14
	107,87	

$$= 2\,Al\,F^3 + 5\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}.$$

L'analyse de la pycnite a donné :

		Calculé.
Alumine.	51,25	51,09
Acide silicique.	39,04	38,27
Fluor.	18,48	18.59
	108,77	

$$= 2\,Al\,F^3 + \dddot{Al}\,\dddot{Si}^2 + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}.$$

Pierres météoriques. — M. *Rammelsberg* (1) a cherché à démontrer que la partie insoluble dans les acides, contenue dans les pierres météoriques, est un mélange de minéraux qu'on retrouve dans les roches volcaniques sur la terre; rapprochement qui est fort intéressant.

Ainsi, la partie rocheuse contenue dans la pierre météorique de Château-Renard, qui a été analysée par M. *Dufrénoy*, est un mélange d'albite et d'amphibole (dolérite), et dans les pierres météoriques de Blausko

(1) Pogg. Ann., LX, 130.

t de Chantonnay, elle est un mélange de labrador et d'amphibole. Quant ux détails plus circonstanciés, je dois renvoyer au Mémoire.

RÉSINES FOSSILES. — *Schrötter* a analysé quelques résines fossiles dont e rendrai compte plus en détail dans la chimie végétale.

MINÉRAUX ARTIFICIELS. — CHAUX HYDRAULIQUE. — M. *Newton* (1) a pris un brevet d'invention pour la fabrication de chaux hydraulique au moyen de chaux ordinaire. La description qu'il donne de son procédé n'est pas assez claire pour qu'on puisse l'imiter directement; mais le principe est digne d'attention. Il éteint de la chaux vive avec de l'eau, la mélange ensuite avec 6 à 10 p. 100 d'alun dissous dans l'eau, ajoute une dissolution de 3 à 6 p. 100 de *wasserglass*, remue le tout convenablement, dessèche la masse, et la chauffe au rouge pour en chasser l'eau. Cette chaux, délayée dans de l'eau, durcit sous l'eau, et donne lieu à une masse analogue au zéolithe, dont la dureté et la fermeté augmentent encore sous l'influence de l'acide carbonique de l'air.

(1) Chem. Gazette, 1843, n° 14, p. 391.

SEL EMPLOYÉ par acre.	FRAIS.	Poids de la paille et du froment.	Poids du froment.	Poids de la paille et des épis.	Poids de 1 *bushel* de froment.	Gain sur 100 p. de blé semé.
		liv.	liv.	liv.	liv.	liv.
Sans sel. . . .	—	3700	1413	2287	59 ½	—
28 liv. $\dot{N}H^4\ddot{\dot{S}}$	5 sch. 10 p.	3900	9612 ½	2287 ½	60	294
140 id. Id.	1 L. st. 1 sch. 9 p.	4570	1999	2571	61 ½	212
112 id. $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}$	4 » 4 » 6 »	4390	1905	2485	60 ½	138
112 id. $\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$	1 » 7 » 6 »	4264	1890	2378	60	92

On voit, d'après cela, 1° que le sulfate ammonique employé en certaine quantité moins considérable, est d'un plus grand avantage pour l'agriculteur, que lorsqu'on l'emploie en quantité très considérable, bien que la terre produise, dans ce cas, plus de paille et de grain, et ce dernier en poids plus considérable ; 2° que la présence de ces sels dans la terre augmente considérablement la récolte, et que c'est le sulfate ammonique qui donne le résultat le plus fort.

La manière de mélanger le sel à la terre était de répandre le sel pulvérisé à la main, le 12 mai, sur le jeune froment. En traitant de la même manière de l'herbe et des vesces, on a obtenu ⅙ de plus qu'aux endroits qui n'avaient pas été engraissés. Cet engrais paraît ne point exercer d'action sur le trèfle.

M. *Boussingault* (1) et MM. *Kuhlmann* et *Schatterman* (2) ont fait la même observation à l'égard de l'influence fertilisante des sels ammoniques secs sur les plantes.

SULFATE FERREUX COMME REMÈDE POUR RÉTABLIR DES PLANTES EN VASE QUI JAUNISSENT. — M. *Gris* (3) a trouvé un moyen de rétablir et de redonner de la vigueur à des plantes cultivées dans des vases qui commencent à jaunir et cessent de croître, malgré les soins qu'on leur donne. Il consiste simplement en une dissolution de 8 gr. de sulfate ferreux dans 1 litre d'eau. On place le vase de fleurs, suivant l'état de faiblesse où il se trouve, à l'ombre ou dans une demi-ombre, et, outre l'arrosement ordi-

(1) L'Institut, n° 517, p. 397.
(2) L'Institut, n° 516, p. 392.
(3) Revue scientif. et industrielle, XI, 268.

naire, on l'arrose tous les cinq à six jours avec 10 à 15 gr. de cette dissolution. Deux, trois à cinq arrosements de cette nature suffisent pour rétablir la plante complétement.

LE SULFATE MAGNÉSIQUE EST UN ÉLÉMENT NUISIBLE DANS LA TERRE ARABLE. — M. *Bley* (1) a fait une analyse chimique d'un terrain d'une stérilité remarquable qui recouvre, aux environs de Bernbourg, une étendue de 600 à 700 arpents de Magdebourg, et qui porte le nom de Rathmannsdorffer Moor. Il paraît que cette stérilité est due à du sulfate et à du carbonate magnésique qui empêchent toute espèce de croissance. Il a fait plusieurs analyses de terre prise à des endroits différents; mais, comme elles ne diffèrent pas notablement entre elles, je me bornerai à n'en rereproduire qu'une seule.

Silice	78,75
Alumine et oxyde ferrique	1,25
Carbonate calcique	7,50
Carbonate magnésique	3,50
Sulfate calcique	3,00
Sulfate magnésique	4,00
Humus	2,00

PHYSIOLOGIE CHIMICO-VÉGÉTALE. — M. *Pepys* (2) a fait des expériences sur l'action qu'exercent les végétaux sur l'air. Il a fait croître des plantes dans des vases qu'il pouvait introduire dans un grand ballon de verre, dont il pouvait renouveler ou modifier l'air à volonté. Les résultats principaux qu'il a fait connaître jusqu'à présent sont les suivants :

1° Une plante dont les feuilles sont saines tend constamment à entretenir dans l'air la quantité voulue d'oxygène, par l'absorption du gaz acide carbonique qui est mélangé à l'air, et le dégagement d'oxygène. Cette opération est au maximum d'activité à la lumière solaire, et s'effectue, quoique lentement, dans l'obscurité;

2° Tant que la plante et toutes ses parties sont saines, elle ne dégage point d'acide carbonique; il s'évapore de l'eau à la surface des feuilles, mais cette eau est exempte d'acide carbonique.

3° Si l'on mélange peu à peu de l'acide carbonique à l'air, la plante l'absorbe très rapidement au commencement; mais l'absorption se ralentit ensuite de plus en plus, comme si la plante en était rassasiée.

M. *Draper* (3) prétend que la plante, dans cette circonstance, dégage aussi du nitrogène entre $\frac{1}{10}$ et un volume égal au volume de l'oxygène

(1) Archiv. der Pharm., XXXVI, 10.
(2) Phil. Mag., XXIII, 378.
(3) Phil. Mag., XXII, 168.

dégagé. Il a montré que les feuilles ne décomposent pas seulement l'acide carbonique gazeux ou dissous dans l'eau, mais aussi celui qui est combiné avec un alcali sous forme de carbonate neutre. Il a dissous du carbonate sodique dans de l'eau privée d'air, a fait en outre bouillir la dissolution, puis, quand elle était froide, il en a rempli une éprouvette dans laquelle il a introduit de l'herbe fraîche, et qu'il a ensuite retournée dans une cuve pneumatique et placée au soleil. Au bout de peu d'instants, il a vu des bulles de gaz se dégager et aller occuper la partie supérieure. Après avoir recueilli une quantité de gaz suffisante, il l'a analysé et y a trouvé 12 p. de nitrogène et 88 p. d'oxygène. Cette proportion de nitrogène ne diminuait pas en prolongeant l'expérience.

Ces expériences prouvent donc que la feuille jouit de la propriété de décomposer l'acide carbonique, même quand celui-ci fait partie d'une combinaison. Mais d'où vient le nitrogène ? M. *Draper* en avait d'abord cherché la cause dans l'air renfermé dans la plante. Dans ce but il plaça l'herbe sous l'eau, dans le récipient de la pompe pneumatique, fit le vide, et remarqua effectivement qu'il se dégageait de l'air des deux côtés de la feuille et à l'extrémité coupée de la tige ; mais même, l'herbe qui avait subi ce traitement donnait encore du nitrogène mélangé avec l'oxygène. Pour expliquer ce phénomène, il suppose que le chlorophylle, qui est une matière nitrogénée, joue ici le rôle d'un ferment et détermine la réaction en vertu de laquelle l'acide carbonique se décompose, tout en se décomposant lui-même, avec dégagement de nitrogène. Il a observé que tout l'oxygène qui résulte de la décomposition de l'acide carbonique ne se dégage pas, et que la portion qui n'est pas mise en liberté est remplacée par un volume égal de nitrogène, car le volume de l'acide carbonique ne change pas quand ce dernier se décompose, bien que l'oxygène mis en liberté soit mélangé avec du nitrogène.

De nouvelles expériences sont très à souhaiter pour arriver enfin à la solution de cette question. D'un côté, l'on ne comprend pas d'où est venu le nitrogène dans les expériences de M. *Draper*, et d'un autre côté, il serait bien extraordinaire que les plantes dégageassent constamment un élément qu'on ne saurait trop comment leur incorporer.

Absorption du nitrogène de l'air par les plantes. — On sait que M. *Boussingault* a trouvé que les graminées ne peuvent pas produire des graines qui contiennent du nitrogène, quand elles croissent dans un terrain qui ne renferme pas de matières organiques nitrogénées ; mais que les pois et le trèfle tirent de l'air l'oxygène qui leur est nécessaire, et donnent par cette raison des graines mûres.

M. *Mulder* (1) vient de confirmer cette dernière expérience, en faisant

(1) Correspondance privée.

croître des haricots dans du sable quartzeux calciné, mélangé avec de la cendre de bois et de l'acide ulmique, préparé avec du sucre pur ; ce mélange était renfermé dans des vases de verre, et on l'arrosait avec de l'eau pure et privée d'ammoniaque. Il avait déterminé d'avance la quantité de nitrogène contenue dans les haricots; les trois haricots qui ont été plantés pesaient 1,465 gr., et contenaient une quantité de nitrogène correspondant à 50 C. c. de gaz nitrogène. Les plantes qui s'étaient développées pendant vingt-quatre jours pesaient après la dessiccation 14,167, et ont produit 160 C. c. de gaz nitrogène, c'est-à-dire plus de trois fois la quantité qui était contenue primitivement dans les graines.

Manière d'être des plantes exposées a la lumière colorée. — Dans le Rapport précédent, p. 174, il a été question des résultats qu'avait obtenus un fleuriste anonyme, sur l'influence de la couleur de la lumière sur les plantes. Ces expériences avaient été faites par M. *Payer* (1), qui en a maintenant publié les détails. Il y a apporté le plus grand soin, à ce qu'il paraît, et a exposé des plantes, soit derrière des verres de différentes couleurs, après avoir déterminé exactement à l'avance, au moyen du prisme, quelles autres couleurs ces verres laissaient passer, outre la couleur principale, soit directement dans les différentes couleurs du spectre lui-même. Ces expériences prouvent irrévocablement que l'endroit du spectre qui, comme nous l'avons vu pag. 2, exerce l'action la plus forte sur les sels argentiques et auriques, est le même exactement que celui qui exerce la plus grande attraction et courbure des plantes; que cette action est nulle entre le bleu et le rouge, et qu'elle existe, mais seulement faiblement, dans la lumière violette. Les expériences de M. *Payer* ne l'ont pas conduit à observer, ainsi qu'il a été dit dans le Rapport précédent, que les plantes fussent repoussées par la lumière rouge; elles s'y maintiennent droites comme dans la couleur jaune, verte, et dans l'obscurité.

On sait que MM. *Dodart* et *Dutrochet* croyaient que la cause de cette flexion était due à ce que la lumière produisait, en vertu d'une plus grande chaleur, une plus forte évaporation de l'eau sur la partie tournée de son côté que sur la partie à l'ombre, d'où il résultait un raccourcissement des fibres. M. *De Candolle*, au contraire, l'attribuait à une absorption plus abondante de carbone de l'acide carbonique, qui rendait les plantes plus denses et plus pesantes sur le côté exposé à la lumière. M. *Payer* a montré que ni l'une ni l'autre de ces explications ne peut être exacte, car lorsqu'on opère dans une boîte fermée, dans laquelle la lumière pénètre par une ouverture faite du côté de la lumière diffuse, et près de laquelle se

(1) Journ. de Pharm. et de Chim.. III, 128.

trouve la partie supérieure de la plante, la flexion s'effectue précisément sur les parties que la lumière ne rencontre pas.

Dans un Mémoire postérieur (1), il a montré que les rayons qui exercent une attraction sur les plantes déterminent une flexion des racines dans la direction opposée.

M. *Dutrochet* (2) a répété les expériences de M. *Payer* avec le verre rouge, et a trouvé que l'assertion de M. *Payer* est exacte à l'égard de la plante qu'il a employée dans ses expériences, le *lepidum saticum* (cresson), et que le *medicago sativa* donne lieu au même phénomène, ainsi que *m. lupulina et trifolium pratense;* tandis, au contraire, que le *trifolium agrarium*, *mercurialis annua*, *senecio vulgaris*, *alsine media*, *papaver somniferum*, *p. rhoeas*, *sedum acre et arenaria serpyllifolia* se courbaient distinctement du côté du verre rouge, pendant un jour qu'ils y avaient été exposés. M. *Dutrochet* a trouvé également que les racines de certaines plantes fuient la lumière, mais pas toutes.

On peut comparer les résultats de M. *Payer* aux conséquences d'une loi générale de la nature, et ceux de M. *Dutrochet* aux exceptions de cette même loi. Il est évident par conséquent que cette loi ne peut pas s'exprimer aussi simplement que les expériences de M. *Payer* semblent l'indiquer, et que de nouvelles et nombreuses expériences sont indispensables pour écarter toutes les incertitudes et arriver à l'expression véritable de cette loi.

ACIDES VÉGÉTAUX. — ACIDE TARTRIQUE. — M. *Wolff* (3) a étudié en détail la forme cristalline de l'acide tartrique, et l'a comparée à celle du sucre. L'on trouvera le résultat de ce travail dans le Mémoire original.

M. *Mitscherlich* (4) a examiné la propriété de l'acide tartrique, et de quelques unes de ses combinaisons, de faire dévier le plan de polarisation de la lumière, et a trouvé que le sel double d'acide tartrique avec la potasse et l'acide arsénieux fait dévier le plan de polarisation quatre fois plus que le tartrate potassique seul, contenant la même quantité d'acide, et que le tartrate antimonico-potassique le fait dévier sept fois plus que la même quantité d'acide sans potasse; par conséquent, le premier de ces sels doubles fait dévier le plan de polarisation vingt fois plus que l'acide qu'il contient, et le second trente fois plus. Cette augmentation du pouvoir de rotation ne dépend pas de la plus ou moins grande affinité qui existe entre la base et l'acide, mais paraît croître en raison du poids atomique de la base et de la quantité nécessaire pour saturer l'acide; la déviation augmente aussi avec la température.

(1) L'Institut, n° 515, p. 380.
(2) L'Institut, n° 516, p. 389.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXVII, 368.
(4) Pogg. Ann., LIX, 94.

Citrates. — M. *Heldt* (1) a fait sur les citrates un travail d'un grand mérite, sous la direction de M. *Liebig*. Le but de ses investigations était de prouver par des faits que l'acide citrique, selon l'opinion de M. *Liebig*, est un acide tribasique ; de sorte que c'est l'esprit de cette théorie qui a présidé à ce travail. Or, comme cette opinion avait déjà été réfutée précédemment, et qu'elle l'est encore plus complétement par les recherches en question, je rendrai compte des résultats, selon l'opinion ordinaire, d'après laquelle l'acide citrique est représenté par $C^4 H^4 O^4$, avant d'avoir été altéré par l'influence d'une température élevée. Je représenterai cette formule dans ce qui va suivre par le symbole $\overset{....}{Ci}$.

Sels potassiques. 1° Le sel neutre, $\dot{K}\,\overset{....}{Ci}$, cristallise en aiguilles transparentes groupées en forme d'étoiles, qui sont très déliquescentes et insolubles dans l'alcool, dont elles absorbent l'eau, et se liquéfient sans se dissoudre dans l'alcool ; d'après M. *Heldt*, elles possèdent une saveur alcaline. Le résultat de l'analyse a conduit à admettre qu'elles contiennent at. de sel et 1 at. d'eau ; mais quand on compare le résultat du calcul avec celui de l'analyse, on trouve que ce dernier offre 2,32 à 2,37 p. c. d'hydrogène, tandis que le calcul n'en admet que 2,14, ce qui montre qu'elles renferment plus d'eau. On serait par conséquent porté à supposer que le sel est anhydre, mais que celui qui a servi à l'analyse ne l'était pas, en raison de sa propriété de tomber en déliquescence.

2° Le sesquicitrate, $2\,\dot{K}\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}\,\overset{....}{Ci}$, est le sel acide incristallisable et à consistance gommeuse : il est insoluble dans l'alcool.

3° Le tricitrate, $\dot{K}\,\overset{....}{Ci} + 2\,\dot{H}\,\overset{....}{Ci} + 3\,\dot{H}$, s'obtient, d'après M. *Heldt*, en ajoutant au sel neutre une quantité d'acide citrique exactement égale à celle qu'il contient, ce qui semble être une faute d'impression, au lieu d'une quantité double. La dissolution, abandonnée en un endroit dont la température est à 40°, dépose peu à peu de grands cristaux prismatiques enchevêtrés ; il a une saveur acide agréable, se dissout facilement dans l'eau, et en petite quantité dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par le refroidissement : il est inaltérable à l'air.

Il fond à 100° dans son eau de cristallisation, et devient d'abord gommeux ; mais il cristallise ensuite, et forme une masse d'aiguilles convergentes en un centre commun. Il perd 4 at. d'eau dans cette opération, et devient $\dot{K}\,\overset{....}{Ci}{}^3 + \dot{H}$.

Sels sodiques. 1° Le sel neutre, $\dot{Na}\,\overset{....}{Ci}$, cristallise en prismes rhomboïdaux. Les expériences de M. *Heldt* s'accordent avec les miennes (K. Vet. Akad. Handl., 1839, pag. 130), à l'égard de la quantité d'eau anomale que ce sel contient à l'état cristallisé, savoir, 3 $\frac{1}{3}$ at. d'eau sur 1 at.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 157.

de sel, ce qui revient à 10 at. d'eau sur 3 at. de sel. Cette circonstance est la seule, de toutes celles qui ont été citées à l'appui de la théorie de M. *Liebig*, qui soit quelque peu en sa faveur. D'un autre côté, M. *Heldt* a gardé le silence sur le sel effleuri à 100°, qui a une composition très normale, $\dot{Na}\,\dddot{Ci} + \dot{H}$.

2° Sesquicitrate, $2\,\dot{Na}\,\dddot{Ci} + \dot{H}\,\dddot{Ci} + 2\,\dot{H}$. M. *Heldt* n'a enrichi nos connaissances à l'égard de ce sel que de la détermination de l'eau qu'il contient.

3° Le tricitrate, $\dot{Na}\,\dddot{Ci} + 2\,\dot{H}\,\dddot{Ci}$, s'obtient comme le sel potassique, et cristallise, jusqu'à la dernière goutte, en aiguilles groupées en forme d'étoiles.

Sel double de potasse et de soude, $\dot{K}\,\dddot{Ci} + \dot{Na}\,\dddot{Ci}$. Pour l'obtenir, on dissout dans de l'eau des poids atomiques égaux des deux sels, et l'on évapore. Au bout de quelques jours, il cristallise en prismes soyeux groupés en étoiles et inaltérables à l'air. La quantité d'eau anormale que contient le sel sodique se retrouve aussi dans celui-ci ; de sorte que ces cristaux renferment sur 3 at. du sel double 11 at. d'eau, c'est-à-dire autant que les deux sels à l'état isolé.

On sait qu'il existe aussi des bicitrates de potasse et de soude, mais M. *Heldt* n'a pas cherché à les préparer ; peut-être étaient-ils contraires à la théorie qui avait dicté ces expériences.

Sels ammoniques. 1° Le sel neutre paraît ne pas pouvoir être obtenu à l'état solide. Quand on sursature une dissolution alcoolique bouillante d'acide citrique avec de l'ammoniaque, le sel neutre se précipite, pendant le refroidissement, en gouttes oléagineuses qui ne se solidifient pas.

2° Le sesquicitrate s'obtient par l'évaporation de la dissolution du sel neutre, et cristallise quand la concentration est arrivée au point convenable. Pendant le refroidissement, il se forme au bout de quelques heures des prismes rhomboïdaux ; et par l'évaporation spontanée à un froid d'hiver, on obtient des prismes clinorhomboïdaux. Ces deux genres de cristaux sont déliquescents, et ont la même composition, savoir, $\dot{Am}^2\,\dddot{Ci}^3$; ils sont anhydres.

On se procure le sel double avec la potasse en saturant avec l'ammoniaque caustique la dissolution du sesquicitrate potassique, et abandonnant à l'évaporation spontanée ; il se dépose peu à peu des cristaux prismatiques transparents qui partent de centres communs, et qui se liquéfient rapidement à l'air. Ils contiennent 3 at. de citrate potassique neutre, et 1 at. de sesquicitrate ammonique $= 3\,\dot{K}\,\dddot{Ci} + \dot{Am}^2\,\dddot{Ci}^3$. Cette formule suppose cependant 1 équivalent d'oxygène et d'hydrogène de plus que M. *Heldt* n'a obtenu par l'analyse. Si l'analyse est exacte, il faut ou que

l'acide ait perdu cet atome d'eau en vertu de la métamorphose connue, ou bien que le sel contienne 1 équivalent d'ammoniaque qui n'est pas de l'oxyde ammonique.

Le sel double avec la soude forme des croûtes cristallisées confusément, qui n'ont pas été examinées spécialement.

Sels barytiques. L'analyse du sel neutre coïncide parfaitement avec la formule qui résulte de l'analyse que j'en ai faite, $\dot{Ba}\,\overset{....}{Ci} + 2\,\dot{H}$. Il a aussi obtenu le même résultat que moi, relativement à la composition du sel acide, dont la formule est $2\,\dot{Ba}\,\overset{....}{Ci} + \dot{Ba}^2\,\overset{....}{Ci}^3 + 4\,\dot{H}$ ou $4\,\dot{Ba}\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}\,\overset{....}{Ci} + 3\,\dot{H}$; la dernière est bien l'opinion la plus simple qu'on puisse avoir sur la composition de ce sel. A 100°, il perd 1 at. d'eau, et à 160°, il se métamorphose. On peut obtenir un sel encore plus acide et cristallisable en dissolvant le précédent dans de l'acide citrique et évaporant. Il donne lieu à une masse gommeuse, épaisse, dans laquelle on aperçoit des cristaux, mais qu'on ne peut pas séparer.

Sels strontiques. Le sel neutre est un précipité blanc non cristallin, composé de $3\,\dot{Sr}\,\overset{....}{Ci} + 4\,\dot{H}$?. Cette formule indique probablement un atome d'eau de trop. Le sesquicitrate cristallise par l'évaporation de la dissolution du précédent dans l'acide citrique, sous la forme de croûtes minces et nacrées, insolubles dans l'alcool, et dont la saveur n'est pas acide. Il renferme $2\,\dot{Sr}\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}$.

Sels calciques. Pour le sel neutre, il a trouvé, comme moi, la formule $\dot{Ca}\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}$. Il n'a pas examiné le sel acide $4\,\dot{Ca}\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}\,\overset{....}{Ci} + 3\,\dot{H}$, que j'ai analysé; mais, en revanche, il a analysé le sesquicitrate, que je n'avais pas analysé. Celui-ci renferme $2\,\dot{Ca}\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}\,\overset{....}{Ci} + 2\,\dot{H}$. Il a trouvé que le sel neutre, qui est peu soluble dans l'eau froide, l'est encore moins dans l'eau bouillante, de telle façon qu'une dissolution, saturée à froid, se trouble quand on la chauffe, et se clarifie de nouveau par le refroidissement.

Sels magnésiques. Le sel neutre est soluble dans l'eau, et la dissolution se convertit, après une forte évaporation, en une bouillie. L'alcool le précipite en magma, qui, à l'état sec, se réduit facilement en une poudre blanche. On peut l'obtenir à l'état cristallisé, dans une dissolution un peu acide. Il se compose de $\dot{Mg}\,\overset{....}{Ci} + 4\,\dot{H}$. M. *Heldt* indique la formule $3\,\dot{Mg}\,\overset{....}{Ci} + 14\,\dot{H}$, qui provient probablement de ce que le sel n'a pas été séché convenablement. A 150°, il est anhydre et se métamorphose à 210°. Le citrate magnésique acide est gommeux. Il produit, avec la soude, un sel double qui n'a pas été analysé.

Sel manganeux. Le citrate sodique ne produit pas de précipité dans les sels manganeux; mais, lorsqu'on fait digérer du carbonate manganeux dans un excès d'acide citrique, il se convertit en un sesquicitrate peu so-

luble dans l'eau, $2\,\dot{M}n\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}$, qui ne se métamorphose pas à 220°, mais qui donne lieu à $\dot{M}n^2\,\overset{....}{Ci}{}^3$, qui se décompose sous l'influence d'une température plus élevée.

Quand on sature du sesquicitrate sodique par du carbonate manganeux, on obtient un sel double gommeux.

Sels ferriques. L'acide citrique dissout le fer avec dégagement d'hydrogène et donne une dissolution jaunâtre, dont l'alcool précipite des flocons blancs qui ne tardent pas à se suroxyder et à devenir bruns.

On obtient le sel ferrique en dissolvant l'hydrate ferrique, jusqu'à saturation, dans l'acide citrique. Il est soluble dans l'eau ; l'alcool l'en précipite en flocons bruns. Quand on évapore la dissolution, elle produit une masse brune, brillante et opaque, qui se fendille. On n'en a pas déterminé le degré de saturation.

Lorsqu'on sature le sesquicitrate avec de l'hydrate ferrique, on obtient un sel double incristallisable et déliquescent.

Le *sel cobaltique* neutre se prépare en saturant l'acide par du carbonate cobaltique. Ramené à une concentration convenable, il forme une bouillie rose, qui, en se desséchant, produit une poudre rose. L'ammoniaque ne le précipite pas de sa dissolution. La potasse donne un précipité bleu, et le carbonate potassique ne produit qu'à l'aide de la chaleur un précipité violet.

Séché à l'air, il renferme $\dot{C}o\,\overset{....}{Ci} + 4\,\dot{H}$, ou, d'après M. *Heldt*,, $3\,\dot{C}o\,\overset{....}{Ci} + 13\,\dot{H}$, ce qui est peu probable. Séché à 100°, il est violet-pâle et contient $\dot{C}o\,\overset{....}{Ci} + 3\,\dot{H}$; à 210°, il se métamorphose et devient violet foncé. L'eau le convertit de nouveau en citrate ordinaire.

Les sels acides et le sel double avec la soude sont gommeux.

Le *sel niccolique* se comporte en tout comme le précédent, et lui ressemble, à l'exception de la couleur, qui est verte, et du sel séché à 100°, qui est anhydre, $\dot{N}i\,\overset{....}{Ci}$. Il se métamorphose à 200°. La potasse caustique et le carbonate ne précipitent sa dissolution qu'à l'aide de l'ébullition.

Les sels acides et le sel double avec la soude sont gommeux.

Sels zinciques. Le zinc métallique et le carbonate zincique se dissolvent dans l'acide citrique. Quand on porte la dissolution à l'ébullition, le sel neutre se précipite sous forme d'une poudre blanche, cristalline, grenue et pesante, qui ensuite se dissout difficilement dans l'eau. Il est composé de $3\,\dot{Z}n\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}$.

Quand on le dissout dans une dissolution d'acide citrique et qu'on évapore, il fournit une croûte de cristaux confus composés de $4\,\dot{Z}n\,\overset{....}{Ci} + \dot{H}\,\overset{....}{Ci}$.

Le s... ...rate sodique dissout l'oxyde zincique et produit un sel double cris... ...s brillantes, inaltérables à l'air.

Sels plombiques. La meilleure manière de préparer le sel neutre pur est de précipiter une dissolution alcoolique d'acétate plombique par une dissolution alcoolique d'acide citrique, et de laver le précipité avec de l'alcool. Si on opère à chaud, l'on obtient un précipité grenu et pesant. Il est anhydre, composé de $\dot{Pb}\,\ddot{\ddot{Ci}}$, et se métamorphose déjà à 120°. Il a analysé le sesquicitrate et a obtenu le même résultat que moi.

Quand on traite le sel neutre par une dissolution concentrée d'acide citrique, il se convertit en une poudre cristalline composée de $4\,\dot{Pb}\,\ddot{\ddot{Ci}} + \dot{H}\,\ddot{\ddot{Ci}}$.

Le sel neutre se transforme, par une digestion de quarante-huit heures, dans de l'ammoniaque caustique, en vase fermé, en une poudre blanche volumineuse, insoluble dans l'eau, et difficile à réduire en poudre plus fine. Cette poudre contient $3\,\dot{Pb}\,\ddot{\ddot{Ci}} + 2\,\dot{H}\,\dot{Pb}$, et se métamorphose à 100°.

Les sels $\dot{Pb}\,\ddot{\ddot{Ci}} + \dot{Pb}$ et $3\,\dot{Pb}\,\ddot{\ddot{Ci}} + \dot{Pb}$, que j'ai analysés, ont aussi été examinés par M. *Heldt*, et l'ont conduit au même résultat que j'ai obtenu.

Sel cuivrique. Le citrate sodique ne précipite pas l'acétate cuivrique neutre ; mais si l'on mélange une dissolution bouillante de ce dernier avec une dissolution d'acide nitrique, on obtient un précipité cristallin vert, composé de petits rhomboèdres, dont on distingue la forme au microscope. On peut aussi le préparer en traitant du carbonate cuivrique par de l'acide citrique chaud. Il contient $3\,\dot{Cu}\,\ddot{\ddot{Ci}} + \dot{H}\,\dot{Cu} + \dot{H}$, perd les 2 at. d'eau à 100°, et devient bleu d'azur. A 150°, il se métamorphose, et une chaleur de 170° le détruit. L'alcool sépare peu à peu de la dissolution ammoniacale de ce sel des gouttes oléagineuses bleu foncé, qui ne se solidifient pas.

Citrate éthylique. M. *Heldt* a fait une nouvelle analyse du citrate éthylique, en considération des résultats différents auxquels M. *Dumas* et M. *Malaguti* étaient arrivés, relativement à la composition de cette combinaison. Dans ce but, il a fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide citrique, a chassé le chlorure éthylique et l'acide chlorhydrique par l'évaporation, lavé l'éther d'abord avec une dissolution faible de carbonate sodique, puis avec de l'eau ; ensuite il l'a desséché au bain-marie, et enfin il a achevé la dessiccation en l'exposant pendant huit jours sur du chlorure calcique fondu.

0,4068 gr. employés à l'analyse ont produit 0,7495 gr. d'acide carbonique et 0,271 gr. d'eau, ce qui correspond à (C = 75,12) :

	trouvé	at.	calculé.
Carbone. . . .	50,306	8	50,57
Hydrogène. . .	7,391	14	7,35
Oxygène. . ,	42,303	5	42,08

$= C^4H^{10}O + C^4H^4O^4$; formule qui est celle du citrate éthylique neutre.

M. *Heldt*, observant religieusement la théorie de son maître, déclare que cette combinaison est formée de 3 $C^4 H^{10} O + C^{12} H^{10} O^{11} + \dot{H}$, sans se douter que la dernière expérience qu'il cite à l'appui de cette théorie la renverse, au contraire, complétement. Les combinaisons de ce genre sont toutes anhydres, et la nécessité d'y admettre de l'eau et de tripler le poids atomique pour que la composition s'accorde avec la théorie, est la meilleure preuve de ce que vaut cette dernière.

SUCCINATES. — M. *Dôpping* (1) a fait, dans le même but, une série d'expériences sur l'acide succinique et les succinates, dans le laboratoire de M. *Liebig ;* il s'agissait de prouver que cet acide est un acide bibasique; mais les résultats l'ont conduit à se restreindre à l'ancienne opinion, d'après laquelle l'acide succinique contient $C^4 H^4 O^3$, et sature 1 at. de base dans les sels neutres. Ces recherches sont d'un haut intérêt relativement à la connaissance exacte qu'elles nous procurent sur plusieurs de ces sels qui avaient été peu étudiés jusqu'ici.

M. *Dôpping* a trouvé que la purification de l'acide succinique, au moyen du chlore et du charbon, ne donne pas un résultat satisfaisant, car on obtient des cristaux jaunes. Le chlore n'altère pas la composition de l'acide, mais il ne détruit pas non plus toutes les matières étrangères qu'il contient. Il a trouvé au contraire que la méthode de purification par l'acide nitrique, indiquée par MM. *Lecanu* et *Serrat*, atteint complétement le but qu'on se propose. On dissout 1 p. d'acide succinique brun dans 4 p. d'eau-forte ordinaire, et l'on fait bouillir la dissolution pendant une demi-heure dans une cornue munie d'un récipient. Une petite quantité d'acide succinique passe avec les vapeurs dans le récipient, de sorte qu'on ajoute le produit de la distillation au résidu, qu'on verse dans une capsule de porcelaine pour le laisser refroidir. La plus grande partie de l'acide succinique se dépose, pendant le refroidissement, en cristaux incolores. L'eau-mère ne renferme ensuite que très peu d'acide succinique, à cause de la faible solubilité de ce dernier, de sorte qu'au lieu de séparer l'acide nitrique par la distillation pour en recueillir cette faible partie d'acide succinique, on conserve l'eau-mère pour une nouvelle opération. Les cristaux retiennent un peu d'acide nitrique qu'on peut enlever complétement par de nouvelles cristallisations ; la composition de ces cristaux, en désignant par $\dddot{Sc}$ l'acide succinique, est représentée par la formule $\dot{H}\,\dddot{Sc}$. Ils supportent une température de 200° sans s'altérer.

Un des caractères distinctifs des succinates est qu'ils supportent, presque sans exception, une chaleur de 200° sans se décomposer. Les sels à base alcaline, ou à base d'un alcali terreux, supportent même 230 à 240°.

Les alcalis forment, avec l'acide succinique, des sels neutres et des sels

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 419.

acides qui sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils jouissent de la propriété de dissoudre, dans une proportion remarquable, les chlorures platiniques doubles avec le potassium et l'ammonium, même au moyen de l'alcool, propriété qu'il importe de ne pas oublier dans des recherches analytiques. Une dissolution alcoolique d'acide succinique dissout même le chlorure platinico-ammonique en assez grande quantité pour en devenir jaune.

Sels potassiques. — Le *sel neutre* cristallise confusément, renferme 2 at. ou 15,59 p. 100 d'eau, attire l'humidité de l'air, se dissout facilement dans l'alcool et est insoluble dans l'éther. Chauffé à 100°, il est complétement anhydre; il fond avant de se décomposer. Le *sel acide* s'obtient en dissolvant ensemble 1 at. du sel précédent et 1 at. d'acide et évaporant. Il cristallise en prismes hexagones transparents, formés de $\dot{K}\,\dddot{Sc} + \dot{H}\,\dddot{Sc} + 4\,\dot{H}$, et qui contiennent 18,67 p. 100 d'eau. Il devient opaque à l'air, s'effleurit et perd à 100° 4 at. d'eau. Le cinquième atome d'eau ne quitte le sel que quand il se décompose.

Sels sodiques. — Le *sel neutre* cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent 6 at. ou 39,83 p. 100 d'eau, qu'il conserve assez bien à l'air, mais qu'il perd entièrement à 100°. Le *sel acide* cristallise en prismes hexagones aplatis, formés de $\dot{Na}\,\dddot{Sc} + \dot{H}\,\dddot{Sc} + 6\,\dot{H}$. Il contient 32,33 p. 100 d'eau, et perd 6 at. d'eau à 100°.

Sels ammoniques. — Le *sel neutre* cristallise d'une dissolution ammoniacale, par l'évaporation dans l'exsiccateur sur de la chaux caustique, en prismes hexagones transparents, formés de $NH^4\,\dddot{Sc}$, et anhydres. Exposé à l'air, il perd de l'ammoniaque et devient acide. Le *sel acide* cristallise en prismes hexagones transparents, dont deux faces sont beaucoup plus larges que les autres; ils contiennent $\dot{NH^4}\,\dddot{Sc} + \dot{H}\,\dddot{Sc}$, et sont inaltérables à l'air. Les succinates à base alcaline cristallisent ensemble, mais pas en proportions déterminées.

Le *sel barytique* est peu soluble, et forme un précipité pulvérulent blanc, qui se rassemble rapidement et qui est facile à laver. Il est anhydre et se dissout dans les acides, même dans l'acide acétique chaud.

Le *sel strontique* ressemble au précédent et est anhydre.

Le *sel calcique* est peu soluble, et se dépose, par double décomposition, peu à peu en aiguilles déliées. Il renferme 3 at. ou 25,54 p. 100 d'eau, qu'il perd complétement entre 120° et 130°. Il se dissout en petite quantité dans une dissolution d'acide succinique, qui dépose, par l'évaporation, des prismes brillants qui ont une réaction acide; mais après avoir été lavés avec de l'alcool, ils présentent la même composition que le sel neutre.

Le *sel magnésique* est soluble dans l'eau, et produit, par l'évaporation, des cristaux prismatiques qui contiennent 6 at. ou 43,27 p. 100 d'eau, et qui ne s'altèrent pas à l'air. La majeure partie de l'eau s'échappe à 100°, et le sel chauffé à 130° ast anhydre.

Quand on mélange la dissolution de ce sel avec de l'ammoniaque, elle précipite un sel basique pulvérulent blanc, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide acétique. Il est composé de $2\,\dot{Mg}^3\,\dddot{Sc} + 3\,\dot{\bar{H}}$, et contient 10,73 p. 100 d'eau, qu'il ne perd qu'à une température supérieure à 100°.

Le sel magnésique produit, avec le sel potassique, un sel double qui cristallise en doubles pyramides hexagones, quand on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution qui contient des poids atomiques égaux des deux sels, et qui a été concentrée à l'aide de la chaleur. Il est formé de $\dot{Mg}\,\dddot{Sc} + \dot{K}\,\dddot{Sc} + 5\,\dot{\bar{H}}$, et contient 21,08 p. 100 d'eau. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et inaltérable à l'air. Ces deux sels peuvent se combiner, à ce qu'il paraît, en plus d'une proportion.

Le *sel manganeux* se prépare en dissolvant le carbonate manganeux dans l'acide. L'évaporation spontanée de la dissolution rose-chair produit des prismes brillants rouge-améthyste, qui contiennent 4 at. ou 28,92 p. 100 d'eau. A 100° ils perdent toute l'eau qu'il renferment. Ils sont inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Sels ferriques. — Le succinate sodique produit, dans une dissolution de chlorure ferrique, un précipité rouge-brun, gélatineux et abondant, qui est $\dddot{\bar{Fe}}\,\dddot{Sc}^2$. Ce précipité est très difficile à laver, parce qu'il se tasse fortement et ne laisse pas traverser l'eau. Après la dessiccation, il est brun-rouge, se pulvérise aisément et retient opiniâtrément une certaine quantité d'eau, qu'il ne perd complétement qu'à 180°; mais exposé de nouveau à l'air, il en attire l'humidité dès qu'il est froid. Il est un peu soluble dans l'eau chaude; l'acide acétique chaud le dissout aisément. M. *Döpping* prétend que c'est cette combinaison qui se forme quand on sépare le manganèse du fer, au moyen d'un succinate alcalin : or, c'est précisément la formation de cette combinaison que le procédé en question cherche à éviter, en ne précipitant la dissolution que lorsqu'elle contient le chlorure ferrique le plus basique qui puisse rester dissous.

Quand on fait bouillir cette combinaison dans une dissolution d'acide succinique, il s'en dissout une grande partie; mais par l'évaporation, le sel basique se sépare de nouveau et l'acide succinique cristallise, coloré en jaune par l'oxyde ferrique contenu dans la masse. L'alcool en extrait l'acide et laisse le sel ferrique basique.

En lavant ce sel basique à froid avec de l'ammoniaque caustique, celle-ci en extrait la majeure partie de l'acide, et laisse un sel basique formé de

$\dddot{\overline{Fe}}{}^{9}\,\dddot{Sc}$; si l'on emploie de l'ammoniaque chaude, il reste $\dddot{\overline{Fe}}{}^{15}\,\dddot{Sc}$. M. *Dœpping* croit cependant qu'on ne peut pas envisager définitivement ces sels comme étant des proportions constantes qui se reproduiraient toujours.

Il est à regretter qu'il n'ait pas examiné les précipités que produit le succinate alcalin dans les sels ferriques basiques solubles, à des degrés de combinaison déterminés.

Le *sel niccolique* cristallise en forme de verrues vertes, qui contiennent 4 at. ou 29,07 p. 100 d'eau. Le sel chauffé à 130° est anhydre.

Le *sel zincique* est une poudre cristalline blanche, insoluble, qui ne contient pas d'eau de cristallisation.

Sels plombiques. Le *sel neutre* est un précipité blanc, anhydre, qui devient cristallin sous l'influence de la chaleur, et qui est peu soluble dans l'eau. Il y a *deux sels basiques :* 1° $\dot{P}b^{3}\,\dddot{Sc}^{2} = 2\,\dot{P}b\,\dddot{S} + \dot{P}b$. Ce sel s'obtient en versant une dissolution chaude de succinate sodique acide dans une dissolution chaude d'acétate plombique basique ; il se forme un précipité analogue à un onguent, qu'on peut pétrir dans la liqueur tant qu'elle est chaude ; mais après le refroidissement, il devient dur et cassant. Quand il a été séché à 100°, il se laisse facilement réduire en poudre. Il ne paraît pas contenir de l'eau de combinaison ; en tout cas il la perd entièrement à 130°, commence à jaunir entre 220° et 230°, et dégage un peu d'eau, ce qui indique qu'il commence à se décomposer. M. *Dôpping* a cherché à cette occasion à réfuter une expérience de M. *Fehling*, d'après laquelle ce sel perd à 220° 1 at. d'eau, et se convertit en $3\,\dot{P}b + C^{8}\,H^{6}\,O^{5}$; d'où M. *Fehling* concluait que l'acide succinique est composé de $C^{8}\,H^{6}\,O^{5} + \dot{\overline{H}}$ (2 at. d'acide succinique anhydre), dont l'atome d'eau ne peut être séparé que par un pareil excès de base, et de plus que l'acide succinique est un acide polybasique. La conséquence que M. *Fehling* déduit de son expérience est inexacte sous tous les rapports ; mais comme nous savons qu'un acide de la forme $C^{8}\,H^{6}\,O^{5}$ existe à l'état de combinaison dans l'acide sulfosuccinique, il peut bien se faire que l'observation qu'il a faite soit exacte. M. *Dôpping* a raison toutefois en prétendant que l'acide succinique est détruit. 2° $\dot{P}b^{3}\,\dddot{Sc}$ ou $\dot{P}b\,\dddot{Sc} + 2\,\dot{P}b$. M. *Dôpping* est arrivé, quant à la composition de ce sel, au même résultat que j'ai signalé il y a fort longtemps.

Le *sel cuivrique* est peu soluble : cependant il ne se précipite pas par double décomposition. Pour l'obtenir, en ajoute du carbonate cuivrique, par petites portions, dans de l'acide succinique bouillant ; il forme une poudre vert-bleu, cristalline, peu soluble dans l'eau et dans l'acide succi-

nique, bien qu'elle leur communique une couleur verte ; le sel est neutre et anhydre.

Le *sel mercureux* est une poudre blanche pesante et insoluble, qui se précipite par double décomposition au moyen de nitrate mercureux, et qui contient de l'acide nitrique et de l'acide succinique. Quand on mélange de l'acétate mercureux avec un excès d'acide succinique, qu'on évapore à siccité et qu'on extrait l'acide succinique libre au moyen de l'alcool, on obtient une poudre blanche peu soluble dans l'eau et qui contient $\dot{\text{Hg}}\,\dddot{\text{Sc}}$.

Le *sel mercurique* préparé en faisant bouillir l'acide avec l'oxyde est un sel basique. Quand on procède par double décomposition, le précipité est mélangé avec les deux sels qui ont servi à la précipitation.

Le *sel argentique* s'obtient par double décomposition, sous forme d'un précipité blanc cristallin qui est le sel neutre et anhydre. A 150°, il devient gris-verdâtre, et fonce de plus en plus quand on élève la température.

L'acide succinique semble ne pas former de combinaisons avec l'oxyde chromique et avec l'oxyde antimonique; même les sels acides à base alcaline ne produisent pas de combinaisons déterminées, bien qu'une faible quantité d'oxyde entre en dissolution dans la liqueur.

Acide succinique dans une plante vivante. — M. *Braconnot* découvrit il y a plusieurs années la présence d'un acide particulier dans l'absinthe, *Artemisia absinthium.* M. *Zwenger* (1) vient de faire actuellement l'intéressante découverte que cet acide est l'acide succinique. Pour l'en extraire, on précipite la décoction de l'absinthe par un excès d'eau de Goulard, l'on ajoute un peu d'ammoniaque, de manière que la dissolution ne rougisse pas le tournesol, on filtre, on lave le précipité, on le décompose dans l'eau à une température de 60° à 70° par de l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau, et l'on traite derechef, comme plus haut, par l'eau de Goulard; de cette manière les matières étrangères restent presque complétement avec le sulfure plombique. On évapore ensuite la liqueur filtrée jusqu'à consistance de sirop, et on traite par l'éther; ce dernier en extrait l'acide, et laisse un principe amer noir qui s'attache au verre. La dissolution est jaune, et produit par l'évaporation un acide cristallisé jaune, qu'on peut purifier par la sublimation ou par l'acide nitrique. On obtient ainsi de l'acide succinique qui partage les propriétés et la composition de l'acide succinique ordinaire ; il paraît que l'absinthe le renferme sous forme de bisuccinate potassique.

Acides tanniques. — M. *Stenhouse* (2) a fait une recherche sur les

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 122.
(2) Phil. Mag., XXII, 417; XXIII, 331.

acides tanniques contenus dans différentes plantes, et paraît avoir démontré par des expériences tout-à-fait irréprochables qu'il existe un grand nombre d'espèces différentes d'acides tanniques, tout comme il existe une foule d'acides gras qui se ressemblent. Bien que cette idée ait déjà été énoncée précédemment, il y a cependant un mérite réel à avoir définitivement décidé la question, et à avoir étudié séparément chacun de ces acides tanniques, de manière à faire connaître leurs propriétés distinctives.

M. *Stenhouse* a annoncé qu'il publierait sur ce sujet une série de mémoires. Les résultats qui ont été communiqués jusqu'à présent ont trait aux plantes qui renferment les acides tanniques les plus employés en Angleterre par les tanneurs et les teinturiers, et à l'énumération des réactions chimiques tendant à prouver que ces acides tanniques diffèrent essentiellement entre eux. — Quant aux expériences de M. *C. Hysten Cavallius* sur la possibilité d'obtenir, au moyen de l'acétate ferrique, des précipités bleu-noir par les acides tanniques qui donnent des combinaisons ferriques vertes, et de pouvoir convertir, par un alcali ou un acide, la couleur verte d'un précipité en bleu ou de bleu en vert, M. *Stenhouse* remarque que les réactifs indiqués produisent un changement de couleur de vert en gris noir, mais que, dans aucun cas, il n'a pu obtenir, d'après la manière mentionnée, la couleur bleu-noirâtre qui est la couleur caractéristique de l'acide tannique des noix de galle.

M. *Stenhouse* a cherché à établir d'une manière positive les propriétés qui distinguent l'acide tannique des noix de galle, de façon qu'on puisse toujours le distinguer d'autres acides tanniques. Les deux propriétés caractéristiques principales sont les suivantes :

1° De se convertir par l'ébullition avec l'acide sulfurique à un certain degré de dilution, ou plus facilement avec l'acide nitrique dilué en acide gallique, qui se dissout et cristallise dans la dissolution bouillante filtrée, et en deux substances noir-brun ou noires qui ressemblent à l'acide humique, et dont l'une seulement se dissout dans l'alcool bouillant; — 2° De produire de l'acide pyrogallique par la distillation sèche, ce qui indique évidemment une métamorphose préalable en acide gallique sous l'influence de la chaleur.

Les autres acides tanniques ne jouissent pas de cette propriété, et s'il arrive que, sous l'influence de la distillation sèche, ils produisent un sublimé qui offre les réactions particulières de l'acide pyrogallique, cela vient d'un mélange d'acide gallique qu'il faut séparer avant de faire l'épreuve. Dans ce but, il recommanda de précipiter une infusion concentrée de la matière tannifère par de l'acétate plombique, de décomposer le précipité par l'hydrogène sulfuré, d'évaporer à siccité au bain-marie, de dissoudre le tannin dans la plus petite quantité d'eau possible, qui ne dissout pas l'a-

cide gallique, de dessécher la dissolution et de soumettre le résidu à distillation sèche; l'on n'obtient pas trace d'acide pyrogallique, si le tanni employé n'appartient pas à la même espèce qui est contenue dans les noi de galle. — C'est au moyen de cette expérience qu'il s'est assuré que l tannin de l'écorce de chêne n'est pas de la même espèce que celui des noi de galle.

Jusqu'à présent il n'a retrouvé le tannin des noix de galle que dans l sumac.

L'acide gallique se trouve souvent en abondance dans des plantes qu contiennent d'autres acides tanniques. Pour s'assurer de sa présence, o procède de la manière suivante : 1° On précipite les tannins, renferm dans les infusions de ces plantes, au moyen de morceaux de peau fraîch bien détrempée ou de vessie de bœuf préparée de la même manière, opé ration qui est lente et qui requiert souvent deux semaines, puis on pré cipite la liqueur par l'acétate plombique, et l'on décompose le précipi par l'hydrogène sulfuré; 2° ou bien on extrait l'acide tannique au moye d'une très petite quantité d'eau, et l'on recherche l'acide gallique dans résidu insoluble. Cette opération est plus prompte que la précédente, ma on n'obtient jamais l'acide gallique à un aussi grand degré de pureté.

Il a examiné les matières végétales tannifères suivantes : le suma *valonia* (vélani, les godets qui portent les glands du *quercus ægylops*, l'écorce de chêne, *divi divi* (les gousses du *cæsalpina coriaria*), le quin le cachou, le thé, les myrobolans (fruits du *jerminalia checbula*), *radi bistortæ*, noix de cashew (le brou de la noix de l'*anarcadium long folium*), l'écorce de grenadier, l'écorce de mélèze et d'autres arbres, te que le bouleau et l'aune. Les tannins contenus dans ces différentes ma tières ne sont précipités que faiblement par l'acide sulfurique. Quant au détails des réactions qu'il énumère, je dois renvoyer au mémoire origin espérant toutefois que l'occasion se présentera plus tard de rendre comp d'expériences spéciales sur chaque espèce de tannin.

Extraction de l'acide tannique des noix de galle. — M. *Gui bourt* (1) a communiqué des expériences instructives sur l'extraction l'acide tannique des noix de galle au moyen de l'éther, et sur les au matières renfermées dans ces dernières. Tout le monde connaît l'excell appareil de déplacement de M. *Pelouze*, pour extraire facilement moyen de l'éther l'acide tannique des noix de galle. On emploie dans ce l'éther brut du commerce, et l'on obtient, après qu'il a traversé les no de galle, deux couches liquides, dont la couche inférieure contient l'a cide tannique. Avec l'éther pur et anhydre on n'obtient rien du tout quelle en est la cause? c'est la réponse de cette question qui est le but d expériences de M. *Guibourt*.

(1) Revue scientif. et industrielle, IX, 32.

M. *Pelouze* croyait que l'acide tannique devait nécessairement contenir de l'eau pour pouvoir se combiner avec l'éther. Les expériences de M. *Guibourt* ont montré que l'acide tannique se combine avec l'éther anhydre, mais que la combinaison est une masse épaisse douée d'une si grande viscosité qu'elle ne peut pas s'écouler de la poudre de noix de galle. Une addition d'éther hydraté ne rendait pas la combinaison plus soluble, d'où il conclut qu'il ne suffisait pas que l'éther contînt de l'eau, mais qu'il devait aussi contenir une petite quantité d'alcool, condition indispensable pour rendre la combinaison liquide. Après plusieurs essais, il s'en est tenu au mélange de 20 p. d'éther pur et 1 p. d'alcool à 69 p. 100, comme étant le dissolvant le plus avantageux pour extraire l'acide tannique des noix de galle, et qui fournit la dissolution éthérée pesante la plus considérable.

L'acide tannique obtenu par ce procédé n'est pas parfaitement pur; il contient une petite quantité de matières étrangères qui n'équivaut pas tout-à-fait à 1 p. 100 du poids de l'acide tannique, et qui est un mélange d'acide gallique, d'acide ellagique, de chlorophylle, et d'une huile volatile qui se trouve en plus grande proportion dans la dissolution éthérée verte supérieure. Cette dernière contient, outre de l'acide tannique, une quantité notable d'acide gallique et de chlorophylle, auquel elle doit la couleur verte; l'odeur qu'elle répand après l'évaporation de l'éther, et qui ressemble assez à celle de myricagale, est due à une petite quantité d'une huile volatile. Pour purifier l'acide tannique, on le dissout dans un mélange de 2 p. d'éther et de 1 p. d'eau.

Si l'on extrait d'abord la poudre de noix de galle avec le mélange mentionné plus haut, et qu'ensuite on traite la dissolution éthérée par de l'alcool rectifié, on obtient une dissolution jaune foncé qui, par l'addition d'un volume égal d'éther, produit un faible précipité jaune et brillant. Ce précipité renferme deux acides, dont l'un, connu déjà auparavant sous le nom d'acide ellagique, lui donne l'aspect cristallisé, dû à de petits cristaux rhomboïdaux plats et incolores reconnaissables au microscope, et se distingue facilement de l'acide gallique, qui cristallise en prismes rectangulaires droits. A l'aide du microscope, on aperçoit entre ces cristaux une masse jaune amorphe, que M. *Guibourt* a signalée comme étant un nouvel acide, auquel il a donné le nom d'*acide lutéogallique*.

Ce nouvel acide, ainsi que l'acide ellagique, ne se dissout à l'état isolé ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther, bien qu'avec le concours des autres matières ils puissent entrer dans la dissolution. On les sépare en les dissolvant dans de la potasse caustique, à laquelle ils communiquent une couleur jaune; on expose ensuite la dissolution à l'action de l'acide carbonique de l'air, qui précipite peu à peu l'acide ellagique, puis on filtre, et l'on sursature d'acide chlorhydrique qui précipite l'acide

jaune inaltéré ; l'on ne connaît pas encore d'autres détails sur les pr
priétés de cet acide.

L'analyse qu'il a faite des noix de galle d'Alep l'a conduit aux nomb
approximatifs suivants ; quant à la manière de séparer les différents é
ments, je dois renvoyer au mémoire.

Acide tannique	65,0
Acide gallique	2,0
Acide ellagique, Acide lutéogallique	2,0
Chlorophylle et huile volatile	0,7
Extrait alcoolique brun	2,5
Gomme	2,5
Amidon	2,0
Fibres ligneuses	10,5
Sucre liquide, Albumine, Sulfate potassique, Chlorure potassique, Gallate potassique, Gallate calcique, Oxalate calcique, Phosphate calcique	1,3
Eau	11,5
	100,0

PROPRIÉTÉ PARTICULIÈRE DE L'ACIDE TANNIQUE DE L'ÉCORCE DE PO
MIER. — M. *Heumann* (1) a signalé une propriété remarquable de l
cide tannique contenu dans l'écorce de la racine du pommier ; cette écor
renferme, outre l'acide tannique, une quantité considérable d'ac
gallique ; mais cet acide tannique a des propriétés très différentes
celles de l'acide tannique des noix de galle. Quand on traite une infus
concentrée de cette écorce par de l'acide chlorhydrique, il s'en sépare u
combinaison jaune. Si l'on ajoute un petit excès d'acide chlorhydrique,
qu'on fasse digérer le tout à une température voisine de l'ébullition,
précipité devient peu à peu rouge, et passe ensuite successivement p
toutes les nuances de rouge au rouge écarlate, et prend finalement u
couleur pourpre très riche. Après avoir été filtré, lavé et séché, il jo
des propriétés suivantes : il est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'
cool, et lui communique une superbe couleur cramoisie. L'eau le pré
pite de cette dissolution en flocons rouges, mais la liqueur reste ros
l'acide acétique le dissout aussi, et donne une dissolution qui a la mê
couleur, et qui est précipitée par l'eau. Il se dissout dans la potas

(1) Buchner's Repert. Z. R., XXXI, 324.

caustique en la colorant en rouge, et en est précipité en flocons rouges par le sel marin. Il est insoluble dans l'acide oxalique, l'acide tartrique et l'acide citrique ; l'acétate plombique produit un précipité rouge dans la dissolution alcoolique.

Il s'agirait de savoir maintenant quelle influence exercent dans cette métamorphose les matières étrangères qui se précipitent simultanément par l'acide chlorhydrique.

GALLATE FERRIQUE. — M. *Barreswil* (1) a cherché à montrer que la couleur bleu-noir du gallate et du tannate ferrique ne dépend pas immédiatement de ces acides, mais du rapport (Voy. p. 116) entre l'oxyde ferrique et l'oxyde ferreux contenus dans le sel, et dus à la destruction d'une partie de l'acide gallique aux dépens de l'oxyde ferrique, qui en est ramené à l'état d'oxyde ferreux, circonstance qui s'accorde parfaitement bien avec l'existence du sulfate de fer bleu dont il a été question plus haut.

ACIDE PYROGALLIQUE. — M. *Stenhouse* (2) a publié des recherches sur l'acide pyrogallique. Il le prépare en soumettant à la distillation sèche l'extrait aqueux des noix de galle, en faisant usage du même appareil que M. *Mohr* a décrit, à l'égard de la sublimation de l'acide benzoïque du benjoin (Rapp. 1840, p. 161). Il place la marmite de fer sur un bain de sable, dont il maintient la température aussi près que possible de 185°. Le gaz de l'acide traverse le papier, qui absorbe l'huile empyreumatique, comme pour l'acide benzoïque. Quand l'extrait est bien sec, et que l'opération est bien conduite, on obtient 10 ½ p. 100 d'acide pyrogallique, dont la majeure partie est entièrement incolore, et dont une faible quantité est jaunâtre et facile à purifier par une nouvelle sublimation.

Cet acide ne contient pas d'eau de cristallisation, ni même quand il cristallise d'une dissolution aqueuse. Avec le sulfate ferreux, il donne, comme l'on sait, une liqueur d'un bleu si intense, sans se troubler, qu'elle paraît noire quand elle est concentrée ; mais si le sel contient de l'oxyde ferrique ou que la dissolution se suroxyde à l'air, elle prend une teinte verdâtre. Étendue d'eau, elle devient claire, et la couleur bleue devient plus évidente. Le sel ferrique prend une couleur jaune plus foncée ou rouge par l'addition d'acide pyrogallique. Quand on verse goutte à goutte une dissolution de l'acide dans du lait de chaux, il se forme des taches d'une belle couleur pourpre, qui passent rapidement au brun. Ces deux réactions sont des caractères qui font facilement reconnaître la présence de cet acide, même quand il est en fort petite quantité. Il réduit les sels d'or, de platine et d'argent, et précipite le métal.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXX, 379.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 1.

M. *Stenhouse* prétend qu'il ne peut pas se combiner avec les alcalis, et cite à l'appui de cette assertion, qu'ayant évaporé dans le vide une dissolution de cet acide dans l'ammoniaque, il a obtenu des cristaux bruns, de l'acide exempt d'ammoniaque. Cette observation est vraie, en tant que la combinaison est détruite au contact de l'air par l'alcali qui se carbonate, et que la dissolution devient brune, ainsi que l'acide pyrogallique. Cependant, il y a plusieurs années que j'ai examiné cet acide, que je considérais comme de l'acide gallique, purifié par la sublimation qui en séparait le tannin, et j'ai montré (1) qu'il peut se combiner avec les alcalis, chasser l'acide carbonique des carbonates alcalins, et j'ai préparé un sel presque totalement incolore, au moyen de l'acide concentré et du carbonate ammonique.

M. *Stenhouse* a analysé l'acide pyrogallique, et a obtenu le même résultat que moi, et que, plus tard, M. *Pelouze*. En me fondant sur sa capacité de saturation, je l'envisageai comme étant composé de $C^6 H^6 O^3$; M. *Stenhouse* mentionne une expérience qui l'a conduit à admettre qu'il est formé de $C^8 H^8 O^4$. Il a précipité une dissolution d'acétate plombique par de l'acide pyrogallique, et a obtenu un sel plombique qui contenait 57,18 p. 100 d'oxyde plombique, d'où il a calculé $\dot{P}b\, C^8 H^8 O^4$. J'ai précipité de l'acétate plombique par du pyrogallate ammonique, et j'ai obtenu une poudre cristalline blanche qui contenait 63,3 p. 100 d'oxyde plombique. Cette poudre, traitée dans un flacon par de l'ammoniaque caustique qui le remplissait complétement, produisit un sel basique qui contenait 84,08 p. 100 d'oxyde plombique. Le premier résultat correspond à $\dot{P}b\, C^6 H^6 O^3$, et le second à $\dot{P}b^3\, C^6 H^6 O^3$. Reste à décider laquelle de ces deux opinions est la plus rapprochée de la vérité. M. *Stenhouse* ne connaissait probablement pas mes expériences. Nous avons vu que l'acide citrique, dans des circonstances analogues, produit un sel acide qui est $4 \dot{P}b \dddot{C}i + \dddot{C}i$. Celui de M. *Stenhouse* peut avoir une composition analogue et être formé de 3 at. de sel neutre et de 1 at. d'acide, dont la formule, en désignant 1 at. d'acide pyrogallique par $\dddot{P}g$, serait $3 \dot{P}b \dddot{P}g + \dddot{P}g$. Dans ce cas, la formule de l'acide pyrogallique qu'il a établie, et le poids atomique qui en résulte, ne seraient pas exacts.

ACIDE PECTIQUE. — Dans le Rapport 1841, p. 117, j'ai rendu compte des recherches qui avaient été faites sur la composition de l'acide pectique et des résultats différents auxquels on avait été conduit, qui nécessitaient de nouvelles expériences analytiques, pour décider lesquels se rapprochent le plus de la vérité.

M. *Fromberg* (2) a entrepris un travail dans ce but; il a analysé l'acide

(1) Afhandl. i Fisik, Kemi och Mineralogi, V, 586.
(2) Scheikundige Onderzoekingen, II, 32.

ectique libre, le pectate plombique et le pectate cuivrique. Au fond, ce qu'il s'agissait de déterminer était la quantité de carbone qu'il contient, car M. *Regnault* et M. *Frémy* n'en avaient obtenu que 43,6 p. 100, tandis que M. *Mulder* en avait trouvé 45 p. 100. Toutes ces analyses ont été calculées d'après l'ancien poids atomique du carbone.

M. *Fromberg* a fait six analyses; le minimum de carbone obtenu a été 45,12, et le maximum 45,98 p. 100, d'après l'ancien poids atomique. Quatre analyses ont donné 45,12, 45,14, 45,18 et 45,23. Ces résultats prouvent, par conséquent, que les proportions indiquées par M. *Mulder* étaient exactes. En calculant la formule d'après C = 75,12, on obtient la composition suivante :

	Atomes.	Calcul.
Carbone.	12	45,045
Hydrogène.	16	4,989
Oxygène.	10	49,966

qui correspondent au poids atomique 2001,28. Il faut observer cependant qu'on ne peut point admettre définitivement ce poids atomique, par la raison, indiquée par M. *Frémy*, que la pectine, l'acide pectique et l'acide métapectique possèdent tous la même composition; que la première, n'ayant pas d'affinité pour les acides, se combine néanmoins avec les pectates, d'où il résulte qu'il est très rare qu'on obtienne ces derniers entièrement exempts de pectine, et que l'acide métapectique a une tendance très prononcée à se combiner avec les bases. Il résulte de cela, très probablement, que la pectine est $C^{24}\ H^{32}\ O^{20}$, l'acide pectique $C^{12}\ H^{16}\ O^{10}$, et l'acide métapectique $C^{6}\ H^{8}\ O^{5}$. Peut-être la pectine et l'acide métapectique ont-ils la même formule, et l'acide pectique est-il formé de 1 at. d'acide métapectique copulé avec 1 at. de pectine indifférente. On pourrait alors considérer la pectine comme étant du sucre ou de l'amidon, dont 1 équivalent d'hydrogène se serait séparé.

ACIDE KINOVIQUE. — M. *Winkler* (1) a trouvé de l'acide kinovique (Rapp. 1843, p. 198) dans le *china piton* et dans l'*esenbeckia febrifuga*; de sorte que l'ésenbeckine, base qu'on soupçonnait dans cettedernière, a passé dans la classe opposée, et est devenue un acide que l'on connaît depuis longtemps. On ne peut pas l'extraire de ces écorces par le lait de chaux, comme on le fait avec le *kina nova;* il faut l'extraire des écorces, ou mieux encore, de l'extrait alcoolique au moyen de l'éther.

ACIDE GAÏACIQUE. — Dans le Rapport 1842, p. 198, j'ai dit que M. *Thierry* a extrait de la résine de gaïac un acide cristallisable qu'on peut purifier par la sublimation. M. *John* (2) a fait une comparaison entre

(1) Buchner's Repert. Z. R., XXXI, 51 et 332.
(2) Archiv. der Pharm., XXXIII, 257.

cet acide et l'acide benzoïque, d'où il est résulté que leur forme cristalline n'est pas exactement la même, qu'ils ne se comportent pas tout-à-fait de même à l'égard de l'eau, de l'alcool, de la potasse, de l'acide sulfurique, etc., etc. Il en conclut enfin que l'acide gaïacique est de l'acide benzoïque souillé par une résine qui l'accompagne à la sublimation, et qui est la cause de ces différences de propriétés. Quant à la preuve décisive, elle manque encore. En attendant que de nouvelles recherches nous fournissent cette preuve, nous considérerons ces deux acides comme des acides distincts.

ACIDE EUPHORBIQUE. — M. *Riegel* (1) a trouvé dans l'*euphorbia cyparissia* un acide cristallisable qu'il considère comme un acide nouveau, et qu'il désigne en conséquence par *acide euphorbique*.

Il pile les fleurs et les feuilles de la plante, après avoir enlevé les racines et les tiges plus épaisses, les fait digérer dans de l'acide acétique étendu, exprime et fait bouillir la liqueur (l'acide acétique empêchait la coagulation de l'albumine), filtre, sature avec l'ammoniaque, sépare le précipité par le filtre (il ne dit rien sur la nature de ce précipité), concentre la liqueur, la mélange avec un peu d'acide nitrique, et ajoute enfin une dissolution chaude de nitrate plombique. Pendant le refroidissement, il se précipite des cristaux confus abondants d'un sel plombique, qui est de l'euphorbate plombique. Pour en séparer l'acide, on lave le précipité avec de l'eau froide, on le dissout dans l'eau bouillante, et on décompose la dissolution par l'hydrogène sulfuré. L'acide qui est dissous dans la liqueur cristallise, par l'évaporation lente, en aiguilles incolores groupées en étoiles. Il n'a pas d'odeur, mais il a une réaction et une saveur acides, se dissout facilement dans l'eau et moins bien dans l'alcool. Le sel potassique cristallise en tables incolores, douées d'une saveur saline faible, et qui attirent faiblement l'humidité de l'air. Il donne aussi, avec la soude et l'oxyde ammonique, des sels cristallisables et bien solubles dans l'eau. Avec la baryte et la chaux, il produit des sels peu ou point solubles, et les sels, avec les bases alcalines, précipitent les sels de fer, d'étain, de plomb, de cuivre, de mercure et d'argent. Ce n'est pas encore le moment de décider si cet acide est réellement un acide nouveau.

ACIDE BÉBÉERIQUE. — M. *Maclagan* (2) a trouvé un nouvel acide dans l'écorce du bébéeru (voy. *Bébéerine*, dans les bases végétales), où il est combiné avec deux bases végétales. Il lui a donné le nom d'acide bébéerique. On extrait l'écorce avec de l'eau seule ou mélangée avec de l'acide acétique, on précipite les bases par l'ammoniaque, et la liqueur filtrée par l'acétate plombique, puis on lave le précipité et on le décompose par l'hy-

(1) Jehrb. der Pharm., VI, 165.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 116.

drogène sulfuré. On évapore l'acide sur l'acide sulfurique, on traite le résidu brun par l'éther, qui ne dissout pas la matière colorante, et l'on obtient l'acide, après l'évaporation de l'éther, sous forme d'une masse cristalline blanche qui a l'éclat de la cire. Exposée à l'air, elle en attire l'humidité et se liquéfie. A une température un peu supérieure à 200°, elle sublime et forme des faisceaux d'aiguilles blanches. Avec la potasse et la soude, il donne des sels déliquescents solubles dans l'alcool; les sels qu'il forme avec les terres alcalines sont au contraire très peu solubles, et peuvent être préparés par la précipitation. Le sel plombique est également très peu soluble, mais il se dissout en petite quantité dans l'alcool.

ACIDE USNIQUE. — M. *Knop* (1) a découvert un nouvel acide dans différentes variétés de lichens des genres *usnea*, *parmelia*, *evernia*, *cladonia* et *le canora*, qu'il a appelé *acide usnique*, d'après le genre *usnea*.

Pour se procurer cet acide, on peut se servir indifféremment, avec le même avantage, des variétés *florida*, *hirta* ou *plicata* du genre *usnea*, que l'on hache et qu'on fait macérer pendant plusieurs jours dans de l'éther qui dissout l'acide. On sépare ensuite l'éther par la distillation, et quand il n'en reste que fort peu, on ajoute de l'alcool chaud et l'on continue la distillation encore quelque temps. L'acide se dépose, par le refroidissement, en cristaux jaune-soufre, que l'on sépare de l'eau-mère par la décantation et qu'on lave avec de l'alcool chaud pour enlever la résine. Après cette opération, on a l'acide pur en cristaux prismatiques d'un jaune-soufre pur, qui est la couleur propre de cet acide.

Les cristaux produisent une poudre plus pâle, qui devient fortement électrique quand on la broie. A 200°, ils fondent et se réduisent en un liquide jaune limpide qui cristallise par le refroidissement. A une chaleur un peu plus élevée, il se volatilise en se décomposant, et dégage des vapeurs inflammables qui irritent fortement les organes respiratoires, et qui ont une odeur particulière. Cependant une partie de l'acide non décomposé se dépose en prismes et en tables, qui peuvent acquérir de cette manière d'assez grandes dimensions. Le résidu, dans l'appareil distillatoire, est un charbon très réfractaire.

L'acide usnique repousse l'eau et y est insoluble; il se dissout à peine dans l'alcool ordinaire, de sorte qu'on peut lui faire subir des lavages avec l'alcool bouillant, sans perte notable. Il est peu soluble dans l'éther froid, se dissout plus abondamment dans l'éther bouillant, et s'en dépose, par le refroidissement, en cristaux cassants. Quand on précipite l'acide de la dissolution d'un de ces sels au moyen d'un acide plus fort, il se sépare presque à l'état incolore, mais il redevient jaune par la fusion ou par la dissolution dans l'éther. Il se dissout dans les huiles grasses et dans les essences, et

(1) Götting. gel. Anz. 1844. Heft 2-3, p. 9-24.

cristallise par le refroidissement des dissolutions chaudes et saturés. L'acide sulfurique concentré le dissout sans l'altérer. Quand on sature l'acide par du carbonate barytique et qu'on traite le précipité par l'alcool, ce dernier en extrait l'usnate barytique. L'acide nitrique bouillant le détruit.

Il se combine avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, et produit des sels qui sont incolores quand les bases sont incolores. Quand on le mélange avec un excès d'alcali caustique, il se décompose aux dépens de l'air, et présente successivement une foule de couleurs différentes, ainsi que cela arrive à un grand nombre de matières propres à différentes espèces de lichens. La dissolution de l'acide usnique dans un excès de potasse caustique concentrée prend peu à peu au contact de l'air une couleur rouge-carmin. Les acides précipitent ensuite cette matière rouge, à laquelle il a donné naissance par sa métamorphose, sous forme d'un précipité jaune d'or. Quand on chauffe ce corps jaune jusqu'à ce qu'il fonde, il dégage de l'eau et reprend sa couleur primitive rouge-carmin. L'acide sulfurique le dissout en se colorant en rouge, mais l'eau en précipite l'hydrate jaune. Ce dernier se dissout dans la potasse caustique; la dissolution est rouge et n'est pas modifiée par l'hydrogène sulfuré.

Si l'on prolonge l'action de l'air sur la dissolution potassique, la belle couleur rouge disparaît; elle est remplacée par une couleur brune, et les acides en précipitent un corps brun; enfin, si l'action de l'air se prolonge encore plus, les acides en précipitent une masse analogue à du goudron, et qui devient noire et gluante par la dessiccation.

L'ammoniaque donne lieu au même changement; mais l'action est plus lente, et l'on obtient des mélanges de produits de la métamorphose plus ou moins avancés.

L'acide usnique décompose les carbonates alcalins à l'aide de l'ébullition, de sorte qu'on peut obtenir de cette manière des usnates qui ne sont pas mélangés avec des produits de métamorphose, bien que la dissolution aqueuse de ces sels s'altère peu à peu au contact de l'air.

On prépare le *sel potassique* en faisant bouillir l'acide avec moins de carbonate potassique qu'il ne peut saturer. Il cristallise, par le refroidissement, en écailles incolores, soyeuses, peu solubles dans l'eau, et qu'on peut purifier par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

Quand on n'a pas soin de séparer préalablement l'acide de la résine, au oyen de l'alcool bouillant, on a beaucoup plus de difficulté à obtenir le sel à l'état cristallisé. Le sel contient de l'eau de cristallisation, qu'il perd au-dessous de 100°, mais dont la quantité n'a pas été déterminée. Le sel sec renferme 11,05 p. 100 de potasse.

Le *sel sodique* se comporte comme le sel potassique, mais il se décompose plus facilement. L'ébullition seule en sépare des flocons jaunes d'un sel acide.

La meilleure manière de préparer le *sel ammonique* est de dissoudre l'acide dans l'alcool, d'y faire passer un courant de gaz ammoniac sec, et d'abandonner la dissolution à l'évaporation spontanée. On peut aussi l'obtenir en arrosant l'acide réduit en poudre, par du carbonate ammonique. Le sel reste alors sans se dissoudre dans l'excès de carbonate ammonique; mais il est soluble dans l'eau, et en est entraîné peu à peu dans les lavages. L'ammoniaque s'échappe quand on le fait bouillir dans l'eau.

Le *sel barytique* s'obtient en mélangeant une dissolution du sel potassique avec du chlorure barytique; le précipité est floconneux au commencement; mais peu à peu il se convertit en écailles cristallines blanches; il renferme de l'eau de cristallisation, qu'il perd à une température inférieure à 100°. Le sel sec contient 17,32 à 17,47 p. 100 de baryte.

Tous ces sels contiennent de l'eau de cristallisation, et se dissolvent dans cet état dans l'alcool fort; mais les sels anhydres y sont insolubles. Si le sel barytique est impur, on peut le purifier en le faisant cristalliser dans l'alcool; mais les cristaux qui se déposent sont anhydres, et ne se dissolvent plus dans l'alcool, à moins qu'on ne leur rende préalablement l'eau de cristallisation.

Les autres sels que forme cet acide avec les terres et les oxydes métalliques s'obtiennent par double décomposition, et sont des précipités fl conneux insolubles qui ne deviennent pas cristallins plus tard; ils se dissolvent cependant dans un excès de sel potassique, et forment, selon toute apparence, des sels doubles.

Le *sel cuivrique* est un précipité vert d'herbe, qui, à l'état sec, devient électrique par la trituration; il contient 10,2, 10,28 à 10,43 p. 100 d'oxyde cuivrique.

L'acide isolé et le sel cuivrique ont été analysés, et ont conduit au résultat suivant : C = 75,8.

	ACIDE			SEL CUIVRIQUE		
	trouvé.	at.	calculé.	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. .	63,80	38	63,90	57,20	38	57,5
Hydrogène .	4,85	34	4,75	4,38	34	4,3
Oxygène. .	31,35	14	31,35	28,20	14	28,0
Oxyde cuivrique. . .				10,20	1	10,0

Poids atomique = 4466,72. Le sel potassique et le sel barytique renferment, d'après ce poids atomique, 11,66 p. 100, et le second 17,66 p. 100 de base, ce qui s'accorde bien avec les expériences.

M. *Knop* fait observer que l'acide cristallisé est anhydre; mais il croit cependant qu'il peut se combiner avec une certaine quantité d'eau qu'il perd facilement. On aurait dû rechercher cet hydrate dans le précipité floconneux blanc que produit l'acide chlorhydrique dans l'usnate potas-

sique, car la circonstance d'être incolore semble précisément indiquer qu'il est l'acide hydraté, dont la couleur jaune reparaît quand on en chasse l'eau par la fusion. Il soulève, en outre, la question de savoir si l'acide ne renferme point peut-être 2 équivalents d'eau de moins = $C^{18} H^{18} O^{7}$, et si les sels ne sont pas des bi-usnates. Cette question mérite de faire l'objet d'une nouvelle recherche, et la solution en sera très facilitée en déterminant l'eau contenue dans l'acide hydraté, si le précipité que produit l'acide chlorhydrique est un semblable hydrate.

L'acide usnique est accompagné, dans ces lichens, de résines jaunes et vertes, qui, sous l'influence des alcalis, se convertissent en matières colorantes rouges, et qui se distinguent de la matière colorante rouge de l'acide usnique en ce que l'hydrogène sulfuré les décolore, comme il décolore les couleurs rouges du tournesol.

La matière colorante rouge, à laquelle l'acide usnique donne naissance sous l'influence des alcalis aux dépens de l'air, se trouve toute formée, dans la nature, dans plusieurs lichens; M. *Knop* l'a extraite du *Cladonia digitata*, *macilenta* et *bellidiflora*, au moyen de l'ammoniaque, et a trouvé que cette dernière se comporte à l'égard de la potasse caustique et de l'acide sulfurique exactement comme celle que produit l'alcali.

ACIDE LÉCANORIQUE. — MM. *Rochleder* et *Heldt* ont fait un travail analogue sur quelques autres lichens. Ce travail est, pour ainsi dire, une continuation des belles recherches de M. *Schunck*, mentionnées dans le Rapport 1843, pag. 282.

Ils ont trouvé que les matières cristallisables que renferment les lichens, telles que l'acide usnique, doivent plutôt être classées dans les acides que dans les matières indifférentes, et ont été conduits de cette manière à une méthode très facile et avantageuse pour les extraire des lichens. Cette méthode consiste à arroser les lichens avec un mélange d'alcool hydraté et d'ammoniaque, et, suivant les circonstances, avec de la potasse caustique dissoute dans de l'alcool hydraté. La totalité de ces matières propres est dissoute au bout de quelques minutes; on filtre la liqueur à travers une toile; on ajoute un tiers d'eau, et on sature l'ammoniaque par de l'acide acétique, qui précipite ce que l'ammoniaque avait extrait, et qui est presque insoluble dans l'alcool plus étendu.

On lave le précipité avec de l'eau par décantation; on le sèche à 100°, et on le dissout dans de l'alcool anhydre bouillant qui le dépose à l'état cristallin. Les cristaux doivent ensuite être lavés avec de l'alcool hydraté, et si c'est nécessaire, on peut les soumettre à une nouvelle cristallisation. Il arrive quelquefois qu'une de ces matières est accompagnée d'une autre qui est insoluble dans l'éther; dans ce cas, il faut préalablement faire subir au précipité un traitement par l'éther; la partie qui ne s'y dissout pas est ordinairement très minime.

Ils ont appliqué ce procédé au *parmelia prunastri*, *Ach.*, et ont obtenu la lécanorine de M. *Schunck*, qu'ils ont analysée, et qui coïncidait parfaitement, relativement à ses propriétés et à sa composition, aux données antérieures de ce chimiste. Ils ont adopté pour la lécanorine la formule de M. *Schunck* avec les modifications que je lui avais fait subir, savoir, $C^{18} H^{16} O^{8}$; ils ont, en outre, confirmé l'observation de ce dernier qu'elle se combine avec les bases, et lui ont en conséquence donné le nom d'*acide lécanorique*. Le sel plombique, d'après leur analyse, est composé de $\dot{P}b + C^{18} H^{16} O^{8}$. Il faut cependant faire remarquer qu'ils se sont bornés à déterminer le carbone et l'hydrogène, qui s'accordent bien avec cette formule, sans rechercher la quantité d'oxyde plombique qui y est contenue. On obtient cette combinaison en mélangeant une dissolution alcoolique bouillante d'acide lécanorique avec une dissolution alcoolique d'acétate plombique ; le précipité ressemble assez aux sels plombiques des acides gras, et est peu soluble dans l'alcool. Comme l'acide acétique est mis en liberté dans la liqueur quand ce sel se précipite, il est bien possible que ce dernier contienne 1 at. d'oxyde plombique sur 2 at. d'acide lécanorique, d'où il résulterait que la formule de l'acide lécanorique serait $C^{9} H^{8} O^{4}$.

Soumise à la distillation sèche, la lécanorine produit de l'orcine, souillée d'une petite quantité d'huile empyreumatique, et un faible résidu de charbon. Les alcalis la convertissent aussi en orcine, ainsi que M. *Schunck* l'avait signalé.

PSEUDÉRYTHRINE. — Ils ont également confirmé l'expérience de ce dernier, que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique convertissent la lécanorine, dans une dissolution alcoolique bouillante, en pseudérythrine (l'érythrine de M. *Kane*) ; mais ils ont fait un grand pas de plus en montrant que ce corps est du lécanorate éthylique. La meilleure manière de se procurer cette combinaison est de faire passer un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à saturation dans une dissolution alcoolique bouillante d'acide lécanorique, de chasser ensuite l'excès d'acide chlorhydrique par l'évaporation, et d'ajouter de l'eau qui précipite une masse résineuse vert-noirâtre composée principalement de pseudérythrine. En faisant bouillir cette masse avec de l'eau et décantant, il reste finalement un faible résidu résineux vert-noirâtre insoluble, et la dissolution jaune dépose des lames irisantes presque insolubles de lécanorate éthylique, qu'on peut purifier très facilement par une nouvelle cristallisation. Quand on le dissout dans l'eau de baryte, qu'on ajoute quelques gouttes de potasse caustique et qu'on distille, l'on obtient, au commencement, de l'alcool avec l'eau ; la liqueur dans la cornue se trouble ; elle précipite du carbonate barytique ; l'acide lécanorique se convertit en orcine ; et si l'on ajoute de l'ammoniaque en

même temps qu'on laisse arriver de l'air, on fait naître la couleur rouge connue. Cette composition explique la remarque de M. *Kane*, que la pseudérythrine disparaissait peu à peu pendant son expérience.

L'analyse de ce corps a conduit aux résultats suivants, C = 75,12.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	61,22	22	60,873
Hydrogène . .	6,38	26	5,976
Oxygène . . .	32,40	9	33,151

qui correspondent à 1 at. d'acide lécanorique = 18 C + 16 H + 8 O
1 at. d'oxyde éthylique = 4 C + 10 H + O
= 22 C + 26 H + 9 O

Quand on traite la mousse de rennes, *cladonia rangiferina*, comme il a été dit plus haut, par l'alcool et l'ammoniaque, on obtient une autre matière cristallisable, qu'ils ont trouvée composée de :

	Atomes.	Trouvé.
Carbone. . .	38	64,01
Hydrogène. .	34	4,83
Oxygène . .	14	31,16

mais qu'ils n'ont pas soumise à d'autres expériences, sachant que M. *Knop* était occupé à l'examiner. L'*usnea*, *barbata Fries*, contient la même substance.

ACIDE CHRYSOPHANIQUE. — Ils ont désigné par *acide chrysophanique* un acide cristallisable jaune, que l'alcool hydraté, mélangé avec un peu de potasse, extrait du *parmelia parietina*, qui avait été découvert par M. *Schrader*, il y a plusieurs années, et que M. *Herberger* a étudié plus tard (Rapp. 1835, p. 325, éd. s.). On le précipite par l'acide acétique, puis on le redissout dans l'alcool alcalinisé par un peu de potasse, et on le précipite de nouveau pour le séparer d'un peu de résine qui reste en dissolution. Quand on le dissout ensuite dans l'alcool bouillant, il se dépose, par le refroidissement lent, en cristaux jaunes d'or, qui ressemblent à l'iodure plombique. Il est insoluble dans l'eau, et donne des dissolutions jaunes avec l'alcool et l'éther. Sous l'influence de la chaleur, il éprouve une sublimation partielle et se décompose en partie. Les combinaisons qu'il forme avec les alcalis sont rouges, peu solubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool. Il ne se décompose pas quand on le fait bouillir à siccité avec un excès d'hydrate potassique. Le sel potassique se précipite, pendant la concentration, en flocons bleus tirant sur le violet. Le sel ammonique perd de l'ammoniaque par l'ébullition et précipite l'acide. Avec la baryte et l'oxyde plombique, il produit des combinaisons rouges qui se carbonatent

à l'air et deviennent jaunes, en vertu de l'acide mis en liberté. Quand on précipite une dissolution alcoolique bouillante de l'acide par une dissolution alcoolique d'acétate plombique, on obtient une poudre jaune-blanchâtre, peu abondante, qui disparaît par une addition d'eau et l'ébullition prolongée, et il se forme peu à peu un précipité rouge-carmin qui ressemble assez au cinabre, après avoir été lavé, séché et broyé. Ce précipité attire rapidement l'acide carbonique de l'air et devient jaune. Il contient 56,7 à 59,3 p. 100 d'oxyde plombique. Des lavages à l'alcool le décomposent; mais l'on n'a pas dit comment. D'après l'analyse, l'acide est composé, C = 75,12 de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	68,175	10	68,222
Hydrogène . .	4,590	8	4,533
Oxygène . .	27,235	3	27,245

L'acide nitrique étendu et bouillant n'altère pas l'acide chrysophanique; mais l'acide concentré le convertit en un corps rouge, qui se dissout dans l'ammoniaque, en lui communiquant une superbe couleur violette, et qui n'en est pas précipité par l'eau. Quand on fait bouillir ce corps rouge avec la potasse caustique, il devient violet sans se dissoudre.

Ils n'ont pas réussi à obtenir la matière rouge-carmin que M. *Herberger* avait obtenue outre l'acide jaune; mais, en revanche, ils ont observé qu'après l'extraction de l'acide par le procédé indiqué plus haut, le lichen contient une matière jaune, molle, soluble dans l'alcool, qui fournit un résidu analogue à un vernis, après l'évaporation de l'alcool.

ACIDE SULFOCINNAMIQUE. — M. *Herzog* a publié de plus amples détails sur l'acide sulfocinnamique, dont nous avons signalé la découverte dans le Rapp. 1840, p. 172. Quand on dissout 1 p. d'acide cinnamique dans 8 à 12 p. d'acide sulfurique de Nordhausen, et qu'on ajoute ensuite de l'eau, il ne se forme pas de précipité, ou tout au plus une faible quantité d'une poudre brune; il ne se dégage pas d'acide sulfureux dans cette opération. L'addition d'eau ne produit qu'une faible élévation de température. Si l'on sature par du carbonate barytique et qu'on filtre, on obtient du sulfocinnamate barytique dans la liqueur, et si l'on précipite la baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique, on met l'acide en liberté dans la dissolution. M. *Herzog* préfère cependant précipiter la liqueur par de l'acétate plombique, et décomposer le précipité par l'hydrogène sulfuré. La dissolution de l'acide doit être évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide; elle ne produit pas de cristaux, mais se dessèche en une masse amorphe jaunâtre qui ne perd pas de son poids ni ne s'altère à 100°.

Cette masse est l'acide sulfocinnamique hydraté. Elle attire faiblement l'humidité de l'air, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et produit des dissolutions qui ont une saveur aigrelette. La dissolution alcoolique dépose l'acide, par l'évaporation spontanée, en grands cristaux prismatiques transparents, qui contiennent 6 at. d'eau de cristallisation, qu'ils perdent dans le vide en devenant opaques. Les cristaux deviennent humides à l'air; à 100°, ils perdent l'eau de cristallisation et fondent à une température supérieure en dégageant de l'eau et des vapeurs qui répandent une odeur aromatique. Le résidu charbonneux brûle difficilement; cependant il disparaît complétement.

L'acide, séché à 100°, a été trouvé composé de C. = 75,12 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	47,025	18	47,372
Hydrogène . .	3,702	16	3,498
Oxygène . . .	14,603	4	14,014
Acide sulfurique.	34,670	2	35,116

Poids atomique = 2854,33. Au premier abord, cet acide semble contenir 1 at. d'acide cinnamique, 2 at. d'acide sulfurique et 1 at. d'eau; mais il n'est cependant point composé de cette manière. Quand l'acide se combine avec une base, il fixe 2 at. de base et cède 2 at. d'eau. Si donc l'on retranche 2 at. d'eau de $C^{18} H^{16} O^4$, il reste $C^{18} H^{12} O^2$, qui est exactement le même oxyde qui forme la copule dans l'acide nitrocinnamique (Rapport 1841, p. 107). 1 at. d'acide sulfurique anhydre se combine avec 1 at. d'eau formé aux dépens des éléments de l'acide, et l'oxyde qui en résulte se combine avec 2 at. d'acide sulfurique hydraté, de sorte que la formule qui exprime la composition de cet acide est $C^{18} H^{12} O^2 + 2 \dot{H} \dddot{S}$.

Quand l'acide se combine avec les bases pour former des sels neutres, les 2 at. d'eau sont remplacés par 2 at. de base, et le sel est composé de 2 at. de sulfate, copulés avec 1 at. de $C^{18} H^{12} O^2$. Ne pourrait-on pas aussi supposer que l'acide sulfocinnamique soit $C^9 H^6 O + \dot{H} \dddot{S}$, et l'acide nitrocinnamique $2 C^9 H^6 O + \dot{H} \ddot{\dot{N}}$? Nos connaissances actuelles ne peuvent toutefois nous donner aucune réponse positive à cet égard ; l'une des manières de voir est possible, aussi bien que l'autre.

M. *Herzog* a traité l'acide sulfocinnamique par l'acide nitrique ; à froid, il n'y a pas de réaction ; mais déjà à une température de 50°, le mélange dégage de l'oxyde nitrique en abondance, sans donner naissance à la plus faible trace d'essence d'amandes amères, et l'on voit apparaître dans la liqueur chaude de petites paillettes cristallines, qui disparaissent par le refroidissement, et se reproduisent sous l'influence de la chaleur. Cette liqueur ne donne pas de précipité de sulfate barytique avec le chlorure

barytique. Il paraît que M. *Herzog* ne s'est pas douté de l'intéressante réaction qu'il avait produite, et qui consistait en ce que l'acide nitrique n'avait réagi que sur la copule, pour modifier la composition de cette dernière, qui persistait dans sa fonction de copule de l'acide sulfurique, et qui avait donné naissance à un nouvel acide sulfurique copulé, dont la composition de la copule est restée inconnue. Les cas ne sont pas très rares, dans lesquels l'acide nitrique convertit la copule d'acides sulfuriques copulés en un nouveau corps, qui continue à être copulé avec l'acide sulfurique. J'ai signalé, il y a fort longtemps, que l'acide sulfindigotique, sous l'influence de l'acide nitrique, donne lieu à un acide copulé brun-rouge, sans mettre de l'acide sulfurique en liberté. Ces modifications des acides sulfuriques copulés aux dépens de l'acide nitrique réclament de nouvelles recherches.

Sulfocinnamates. — L'acide sulfocinnamique produit des sels neutres et des sels acides. La formule des sels neutres, en désignant la base par $\dot{R}$, est $C^{18} H^{12} O^2 + 2 \dot{R} \dddot{S}$, et celle des sels acides est $C^{18} H^{12} O^2 + \dot{H} \dddot{S} + \dot{R} \dddot{S}$.

Le *sel potassique* s'obtient en saturant l'acide par du carbonate potassique, ou bien en décomposant le sel barytique par le sulfate potassique. Par la dessiccation, il se réduit en une masse amorphe, qui attire l'humidité de l'air sans cependant se liquéfier; il est parfaitement neutre, et se dissout bien dans l'eau et dans l'alcool. Quand il a été séché dans le vide, il contient 1 at. ou 2,95 p. 100 d'eau.

Le sel acide cristallise en aiguilles fines et entrelacées dans une dissolution du sel neutre, à laquelle on a ajouté 1 p. at. de l'acide. Ce sel est aussi soluble dans l'alcool.

Sels barytiques. — Le sel neutre se dépose, pendant l'évaporation, en forme de croûte cristalline confuse, qui contient 2 at. ou 4,8 p. 100 d'eau, et qui est presque insoluble dans l'eau à cet état. Il perd l'eau de cristallisation à 100°. On obtient le sel acide en faisant bouillir celui-ci dans de l'eau mélangée avec un peu d'acide nitrique; il se dépose, pendant le refroidissement, en belles aiguilles cristallines, qui contiennent 2 at. ou 5,7 p. 100 d'eau, qui s'échappent à 100° en laissant le sel avec un aspect mat. Il est inaltérable à l'air, et se dissout difficilement dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel argentique* se prépare en décomposant le sel barytique par le sulfate argentique et évaporant dans le vide; il constitue le résidu, qui est une masse amorphe, grise, brillante et cassante, soluble dans l'eau, l'acide nitrique et l'ammoniaque. Quand on évapore la dissolution à l'aide de la chaleur, il se convertit, à une certaine concentration, en une masse gélatineuse.

ACIDE SULFOCAMPHORIQUE. — M. *Walter* (1) a communiqué quelques nouveaux détails sur l'acide sulfocamphorique (Rapport 1841, p. 114). Cet acide se forme par la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique; mais tandis que la copule de l'acide précédent résulte de ce que 1 équivalent d'hydrogène de l'acide organique se combine avec 1 at. d'oxygène pour former de l'eau, l'acide camphorique donne naissance à de l'oxyde carbonique qui s'échappe avec effervescence. Si de l'acide camphorique, $C^{10} H^{14} O^3$, on retranche 1 at. de carbone et 1 at. d'oxygène, qui s'en séparent sous forme d'oxyde carbonique, il reste $C^9 H^{14} O^2$ qui, en qualité de copule, se combine avec 1 at. d'acide sulfurique hydraté pour former l'acide sulfocamphorique, dont la formule est $C^9 H^{14} O^2 + \dot{H} \dddot{S}$. Dans le Rapport 1841, j'ai dit que MM. *Dumas* et *Walter* envisageaient cet acide tout simplement comme de l'acide camphorique, dans lequel 1 at. de carbone a été remplacé par 1 at. d'acide sulfureux,

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^9}{\ddot{S}} + H^{14} O^3,$$

et M. *Walter* persiste encore dans cette preuve de l'exactitude des idées de métalepsie.

Pour préparer cet acide copulé, on verse de l'acide sulfurique concentré dans une capsule de platine, qu'on remplit à moitié, et l'on y dissout de l'acide camphorique pulvérisé, en agitant continuellement; l'acide sulfurique doit être en grand excès.

L'acide anhydre et celui de Nordhausen donnent lieu à un dégagement d'acide sulfureux et à une dissolution jaune, de sorte qu'il ne convient pas de les employer pour cette préparation.

L'acide copulé n'est pas formé aussitôt que l'acide est dissous, et si l'on ajoutait de l'eau, l'acide camphorique s'en séparerait de nouveau. Il faut porter le mélange à 65° : alors il dégage de l'oxyde carbonique en abondance, et la production peut devenir assez rapide pour faire déborder le liquide. Il faut agiter continuellement pendant une heure environ, avant que le dégagement de gaz cesse complétement. Ce gaz ne contient ni acide sulfureux ni acide carbonique, quand la température indiquée n'a pas été dépassée; mais l'acide camphorique éprouve malgré cela, en outre, une décomposition différente, car le liquide acide qu'on obtient est verdâtre ou brun. On étend l'acide avec de l'eau, en le versant goutte à goutte dans un grand excès d'eau, et on l'abandonne à lui-même pendant quelques jours; il dépose peu à peu de l'acide camphorique non modifié, et une matière verte.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 167.

Quand la liqueur s'est clarifiée, on la filtre et on l'évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique, qu'il faut renouveler de temps à autre, à cause de la grande quantité d'eau contenue dans la dissolution. L'acide copulé se dépose en cristaux verts, qui ressemblent à un sel cuivrique, et qui sont souillés de cette matière verte, déjà mentionnée, qui les accompagne avec une grande opiniâtreté. On décante l'eau-mère, qui est de l'acide sulfurique, on fait égoutter les cristaux sur une brique ou sur du papier joseph, puis on les écrase pour leur faire rendre l'acide sulfurique emprisonné, et enfin on les dissout dans de l'alcool très fort, qu'on abandonne ensuite à l'évaporation spontanée. On sépare de nouveau l'eau-mère acide par décantation, on fait égoutter les cristaux, et on les soumet successivement à plusieurs cristallisations dans l'alcool, jusqu'à ce qu'on les obtienne presque incolores. Cela fait, on les dissout dans l'eau, l'on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse, et l'on abandonne la dissolution à la cristallisation. En dernier lieu, on fait égoutter les cristaux sur du papier et on les sèche à l'air.

Peut-être obtiendrait-on plus facilement l'acide en cristaux incolores en le saturant avec du carbonate plombique, filtrant la dissolution, la concentrant jusqu'à consistance de sirop, la versant goutte à goutte dans de l'alcool qui précipite le sel plombique, lavant ce dernier avec de l'alcool et le décomposant ensuite par l'acide sulfurique; car l'acide sulfocamphorique paraît cristalliser plus facilement d'une dissolution qui contient un peu d'acide sulfurique libre.

L'acide cristallisé, $C^9 H^{14} O^2 + \dot{H} \dddot{S} + 2 \dot{H}$, contient 2 at. ou 12,49 p. 100 d'eau de cristallisation, qu'il perd dans le vide, sur de l'acide sulfurique, en même temps que la forme cristalline. L'acide qui reste a été analysé, et est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	43,01	9	42,82
Hydrogène . .	6,42	16	6,34
Oxygène . . .	18,90	3	19,05
Acide sulfurique.	31,68	1	31,79

$= C^9 H^{14} O^2 + \dot{H} \dddot{S}$. Poids atomique = 1576,1.

L'acide cristallisé présente des prismes hexagones incolores, doués d'une saveur fortement acide qui ronge les dents. Quand on le chauffe sur une lame de platine, il fond à 160°; à 165° il devient rouge; il noircit à une température supérieure, et se volatilise ensuite en donnant lieu à une foule de grands anneaux blancs, et sans laisser de résidu. Il est très soluble dans l'eau; des paillettes de l'acide cristallisé ou de l'acide privé de l'eau de cristallisation, qu'on projette sur l'eau, tournoient à la surface

de l'eau, pendant qu'elles se dissolvent, à peu près comme le fait le butyrate barytique. L'acide est soluble dans l'alcool anhydre et dans l'éther, peu soluble dans l'essence de térébenthine chaude, et insoluble dans le sulfide carbonique. L'acide nitrique le dissout sans l'altérer, et n'en est pas même décomposé par l'ébullition. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique froid et un peu plus avec le concours de la chaleur. Il ne se dissout qu'en faible quantité dans l'acide sulfurique froid; mais à 60°, il s'y dissout bien, et à une température supérieure, la dissolution noircit et l'acide se détruit. Avec l'acide sulfurique anhydre, il produit une dissolution rouge de sang, dans laquelle une partie de l'acide est détruit. Le chlore gazeux précipite dans la dissolution de l'acide un corps oléagineux, visqueux, qui contient du chlore. Le brome produit une réaction analogue, mais l'iode ne l'altère pas.

Le *sel potassique* s'obtient le plus facilement en saturant une dissolution alcoolique de l'acide par une dissolution alcoolique d'hydrate potassique; le sel se sépare peu à peu en aiguilles fines qui augmentent de plus en plus, et le liquide se prend en masse. Il est anhydre, $C^9 H^{14} O^2 + \dot{K} \ddot{\ddot{S}}$. Il a une saveur piquante, fraîche et amère. Il est parfaitement neutre, très soluble dans l'eau, et les portions qui restent à la surface y tournoient comme l'acide. L'alcool et l'éther ne le dissolvent qu'en faible quantité.

Le *sel ammonique* se prépare en saturant l'acide par l'ammoniaque et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée. Il cristallise en étoiles formées d'aiguilles entrelacées, qui contiennent 2 at. d'eau, qui laissent facilement échapper l'ammoniaque, qui ont une réaction acide, et qui se dissolvent bien dans l'eau et très peu dans l'alcool.

Le *sel barytique* n'est pas très pur quand il a été préparé par la saturation de l'acide brut avec le carbonate barytique, parce qu'il ne cristallise pas et qu'il se trouve mélangé avec les matières étrangères, que le carbonate barytique ne précipite pas. Il faut par conséquent employer l'acide pur pour l'obtenir à l'état de pureté. Par la dessiccation, il se réduit en masse gommeuse qui se détache du verre par écailles; il est incolore, la saveur en est désagréable, tout à la fois acide, salée et douceâtre. Il ne contient pas d'eau combinée chimiquement, est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool.

Le *sel plombique* ressemble en tout au précédent; mais la saveur en est douce. Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. M. *Walter* dit qu'après la calcination il laisse de l'oxyde plombique, et n'ajoute pas que ce dernier contient aussi de l'acide sulfurique, ce qu'on peut bien considérer comme une erreur de plume.

Le *sel cuivrique* est vert, et cristallise en mamelons verts qui renferment 2 at. d'eau de cristallisation.

Quand on précipite le sulfate cuivrique par le sel barytique, on obtient un sel double dont on peut évaporer la dissolution dans le vide sans qu'elle s'altère, mais qui dépose du sulfate barytique quand on l'évapore à l'air.

Le *sel argentique* est soluble, bien qu'il le soit moins que les précédents, et donne par l'évaporation des croûtes cristallines jaunâtres qui ne contiennent pas d'eau de combinaison. Il se dissout en faible quantité dans l'alcool froid, et mieux dans l'alcool bouillant.

BASES VÉGÉTALES. — ACTION DES BASES VÉGÉTALES SUR LE PLAN DE POLARISATION DE LA LUMIÈRE. — M. *Bouchardat* (1) a examiné l'influence de quelques bases végétales sur le plan de polarisation de la lumière. Les bases qui ont été soumises à ces expériences sont la morphine, la strychnine, la brucine, la cinchonine et la narcotine. Je ne peux rendre compte ici que des résultats généraux, et dois renvoyer pour les détails au Mémoire original.

Toutes ces bases font dévier le plan de polarisation, soit quand elles sont à l'état de liberté dans des dissolutions, soit quand elles sont combinées avec des acides, bien que ces derniers diminuent la déviation. Toutes les bases que nous venons d'énumérer, sauf la cinchonine, le font dévier à gauche. La déviation que produit la strychnine est le double de celle produite par la brucine. La narcotine libre le fait dévier à gauche ; mais quand elle est saturée par un acide, elle le fait dévier à droite, et si on sature l'acide par de l'ammoniaque, la dissolution continue à le faire dévier à droite. Les sels de quinine font dévier le plan de polarisation plus fortement à gauche que la quinine isolée. La cinchonine le fait tourner à droite, qu'elle soit à l'état isolé ou en combinaison avec des acides. La pipérine et l'urée n'exercent aucune action sur le plan de polarisation.

PRÉPARATION DE LA MORPHINE. — Dans le Rapport 1841, p. 139, j'ai rendu compte d'une méthode découverte par M. *Mohr* pour préparer la morphine pure, à peu de frais, et sans faire usage d'alcool. Par ce procédé, on obtient la morphine, d'abord en cristaux jaunes, que l'on purifie ensuite en les dissolvant dans de l'acide chlorhydrique et en mélangeant la dissolution avec un excès de lait de chaux bouillant, qui produit une combinaison de morphine et de chaux dans la liqueur, qu'on filtre et qu'on précipite ensuite, pendant qu'elle est bouillante, par du sel ammoniac.

Il arrive facilement, dans cette opération, que la dissolution absorbe de l'acide carbonique de l'air, pendant l'ébullition et la filtration, et qu'elle dépose du carbonate calcique, qui entraîne la morphine combinée à la chaux. Pour éviter cette perte, M. *Herzog* (2) a proposé de dissoudre la

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 213.
(2) Archiv. der Pharm., XXXIII, 158.

morphine jaune dans une lessive de potasse froide et étendue, d'agiter la dissolution avec du charbon animal, jusqu'à ce que la couleur ait presque en entier disparu, de filtrer, laver le charbon, chauffer la liqueur jusqu'à l'ébullition, de la mélanger avec une dissolution concentrée et bouillante de sel ammoniac, de manière à saturer la potasse et d'abandonner la liqueur à elle-même pour laisser l'ammoniaque s'échapper; la morphine se dépose, pendant cette opération, en grands cristaux incolores.

DÉCOUVRIR LA PRÉSENCE DE L'OPIUM DANS UN REMÈDE. — M. *Merck* (1) recommande la méthode suivante pour découvrir l'opium dans un remède. On verse d'abord un peu de potasse dans le mélange, et on agite, puis on ajoute de l'éther, et l'on agite de nouveau. Quand l'éther s'est séparé, on y plonge une bande de papier, on la laisse sécher, puis on la plonge encore, et l'on répète cela plusieurs fois de suite. Si l'on humecte ensuite le papier avec un peu d'acide chlorhydrique, et qu'on l'expose à des vapeurs d'eau bouillante, il prend une couleur rouge plus ou moins foncée, suivant la quantité d'opium qui était contenue dans le remède. Cette réaction n'est point due à la morphine, mais à une autre matière découverte par M. *Merck*, et qu'il a appelée porphyroxine (Rapport 1838, p. 382, éd. s.). M. *Merck* fait observer, à cette occasion, que la propriété de la porphyroxine, qu'il avait signalée précédemment (*ibid.*, 383), en vertu de laquelle la porphyroxine, précipitée de sa combinaison avec un acide par un alcali, qui est blanche, se dissoudrait dans l'acide acétique en le colorant en rouge, est erronée. Elle produit, avec l'acide acétique, une dissolution incolore, qui ne devient pas même rouge par l'ébullition.

STRYCHNINE. — M. *E. Marchand* (2) a fait connaître un caractère distinctif de la strychnine, auquel il est facile de la reconnaître. Quand on broie une parcelle de strychnine avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et mélangé avec $\frac{1}{100}$ d'acide nitrique, elle se combine avec ces acides sans changer de couleur; mais si l'on ajoute la moindre parcelle d'hyperoxyde plombique, la masse prend immédiatement une belle couleur bleue, qui passe rapidement par le violet et le rouge au jaune pur; aucune des autres bases végétales ne donne lieu à une réaction semblable.

QUININE. — M. *Pagani* (3) a signalé comme un moyen facile de préparer le chlorhydrate quinique de décomposer 1 p. de sulfate par 3 p. de sel marin. Si l'on opère dans l'alcool, on obtient le chlorhydrate quinique en cristaux aciculaires; tandis que dans l'eau, il cristallise en petites lentilles. Pour opérer la décomposition, il faut avoir recours à l'ébullition,

(1) Buchner's Repert. Z. R. XXXI, 107.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 200.
(3) Pharm. centr. Blatt. 1843, n° 48, p. 767.

et employer en poids 56 fois plus d'eau qu'on ne veut décomposer de sulfate quinique.

M. *L.-L. Bonaparte* (1) a ajouté aux expériences sur le valérate quinique, mentionnées dans le Rapport précédent, pag. 204, les détails suivants : La meilleure manière de le préparer est d'ajouter un petit excès d'acide valérique à une dissolution alcoolique de quinine, d'étendre la dissolution du double de son volume d'eau, d'agiter fortement et d'évaporer à une température de 50° au plus ; le sel cristallise peu à peu jusqu'à la dernière goutte en beaux octaèdres. Dans d'autres circonstances, il l'a aussi obtenu, quoique rarement, en hexaèdres ou en aiguilles soyeuses. Ce sel contient 1 at. ou 3 $\frac{1}{7}$ p. 100 d'eau qu'il perd à 90°, température à laquelle il fond ; la masse fondue est incolore, et a un aspect vitreux après le refroidissement. A une température supérieure, une partie de l'acide se volatilise, et la masse devient opaque par le refroidissement en vertu de la quinine mise en liberté. Les gouttes oléagineuses qui se précipitent quand on évapore par l'ébullition une dissolution aqueuse de valérate quinique, ne sont autre chose que le sel anhydre qui est insoluble dans cet état. On peut de nouveau rendre ce sel cristallisable, ainsi que le sel vitreux, en les dissolvant dans l'alcool, ajoutant de l'eau, et évaporant comme il a été dit.

M. *Robert* (2) a réussi à extraire de la quinine de l'urine de personnes qui avaient pris du sulfate quinique pour couper des fièvres intermittentes ; il mélangeait l'urine, dans ce but, avec une dissolution d'iodide potassique $K I^2$, qui précipite la quinine sous forme d'une masse brune qui contient de l'iodide potassique et de l'iodhydrate quinique ; il lavait ce précipité, le dissolvait dans l'acide sulfurique étendu, filtrait et précipitait la quinine par l'ammoniaque caustique. Reprenant ensuite ce précipité par de l'acide sulfurique étendu, et traitant par le charbon, il obtenait par l'évaporation de belles aiguilles incolores de sulfate quinique.

QUINOIDINE. — M. *Winckler* (3) a examiné le mélange impur des bases du quina et des matières résineuses qui résultent de la préparation de ces bases, et auquel on a donné le nom de quinoïdine. Il a trouvé que, lorsqu'on broie ce mélange avec de l'acide sulfurique concentré, les bases n'en éprouvent aucune altération, mais que les matières étrangères qui les accompagnent en sont détruites. Il abandonne ce mélange à lui-même pendant quelques jours, l'étend de beaucoup d'eau, filtre, précipite les bases par le carbonate sodique à l'aide de l'ébullition, et les lave avec de l'eau bouillante. Il reprend ensuite par une quantité d'acide acétique insuffisante pour saturer toutes les bases, décolore par le charbon, et ob-

(1) Journ. de Chim. méd., IX, 330.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 197.
(3) Jahrb. für pr. Pharm., VI, 65.

tient un sel cristallisé résineux presque incolore. Après avoir converti ce sel en sulfate, et séparé les sulfates cristallisables, il reste un sel gommeux ou résineux incristallisable, qui a la même saveur et la même composition que le sulfate quinique. M. *Winckler* le considère comme une modification isomérique particulière de la quinine, qui ne possède plus la propriété de produire des sels cristallisables.

Que cette opinion soit exacte, ou que la base soit une base différente de la quinine, l'observation de M. *Winckler* n'en est pas moins importante, et il faut espérer que de nouvelles expériences éclairciront bientôt nos doutes à cet égard.

La cinchovatine est de l'arécine. — Dans le Rapport précédent, pag. 213, j'ai rendu compte de la découverte d'une nouvelle base végétale par M. *Manzini*, qui l'avait appelée cinchovatine. M. *Winckler* (1) a extrait cette base du même quina, et a trouvé qu'elle présentait une analogie particulière avec une autre base qui avait été découverte, en 1828, par MM. *Pelletier* et *Corriol*, et décrite (2) et analysée par eux en 1832, à laquelle on avait donné le nom de *cusconine* d'abord, puis d'*arécine*, et que M. *Winckler* avait aussi préparée à cette époque. En comparant dernièrement l'analyse de M. *Pelletier* avec celle de M. *Manzini*, que nous reproduisons ici :

	M. Pelletier.	M. Manzini.
Carbone.	71,0	69,77
Hydrogène	7,0	6,96
Nitrogène.	8,0	7,37
Oxygène.	14,0	15,90

et considérant que celle de M. *Pelletier* avait été calculée en supposant C = 76,42, tandis que celle de M. *Manzini* a été calculée d'après C = 75,0, il vit clairement que ces deux substances sont le même corps, malgré la petite différence dans le nitrogène, qui peut provenir d'une erreur d'observation de l'un ou de l'autre de ces chimistes. Il paraît, par conséquent, que nous pouvons, sans hésiter, rayer la cinchovatine de la liste des bases végétales.

Solanine. — M. *Wackenroder* (3) a attiré l'attention sur la solanine que renferment les germes de pommes de terre qui se produisent pendant les mois d'hiver et de printemps, et a indiqué une méthode facile de se procurer cette base végétale en grande abondance. On trouve ces germes en quantité si considérable, au printemps, dans les magasins de pommes de terre, que la matière première n'a aucune valeur. On coupe les germes

(1) Buchner's Repert. Z. R., xxxi, 249.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., li, 185.
(3) Archiv. der Pharm. xxxiii, 59.

en petits morceaux, dont on fait ensuite trois ou quatre portions; on en met une à la fois dans une capsule de porcelaine, et on l'arrose avec de l'eau fortement acidulée avec de l'acide sulfurique.

Pour qu'ils plongent entièrement dans le liquide, et qu'ils ne prennent cependant pas trop de place, on les charge de quelques cailloux siliceux propres ou de poids de plomb. Au bout de douze à dix-huit heures de macération, l'on décante la liqueur, on exprime les germes avec les mains, on la verse ensuite sur une nouvelle portion, et l'on continue ainsi avec toutes les autres. La liqueur qui résulte de la dernière macération est en général assez fortement colorée en brun; on la laisse se clarifier, puis on la filtre à travers une toile, sur laquelle ont fait aussi égoutter le dépôt.

On mélange ensuite la liqueur claire avec de l'hydrate calcique, par petites portions, jusqu'à ce qu'elle commence à avoir une réaction alcaline; dans cet état, elle prend, en vertu de l'acide tannique dissous, une couleur bleue, qui passe rapidement au vert, puis au brun. On laisse le précipité produit par la chaux, et qui est ordinairement brunâtre, pendant vingt-quatre heures environ, dans le liquide, puis on le recueille sur une toile; on le lave, on le sèche à une douce chaleur, et on le fait bouillir ensuite dans de l'alcool à 84 p. 100, qu'on filtre aussi rapidement que possible pendant qu'il est en ébullition. Il est impossible malgré cela d'éviter qu'une partie de la solanine ne se dépose dans le filtre en paillettes cristallines; les derniers extraits alcooliques bouillants ne cristallisent pas par le refroidissement. Quand la dissolution alcoolique est redevenue claire, on la ramène par la distillation à un quart de son volume primitif; ce résidu se fige par le refroidissement, et produit un corps gélatineux jaunâtre qui ressemble à l'opodeldoc, qui devient corné par la dessiccation, et qui contient un peu plus de solanine qu'il ne s'en est déposé à l'état cristallin par le refroidissement.

MM. *Otto* et *Reuling* ont déjà décrit précédemment ces deux états de la solanine, et attribuaient l'état amorphe à la présence d'une matière étrangère. M. *Wackenroder* a conclu de ses expériences à cet égard, que l'état amorphe de la solanine jaune et cornée ne peut pas être dû à la présence d'une matière étrangère, qui toutefois peut y être renfermée selon le mode de préparation; car lorsqu'on dissout la partie cristallisée dans de l'alcool bouillant de manière à le saturer, il dépose des cristaux par le refroidissement; mais ce qui reste dans la dissolution, et qu'on peut retirer par la distillation, produit une masse amorphe analogue à l'opodeldoc, et qui devient cornée par la dessiccation. Si l'on dissout cette masse cornée dans un acide, qu'on précipite par l'hydrate calcique, et qu'on fasse bouillir le précipité avec de l'alcool jusqu'à ce que ce dernier en soit saturé, on obtient de la solanine cristallisée par le refroidissement. Il paraîtrait d'après cela que ces deux états sont ou bien des modifications isomériques

différentes, ou bien des combinaisons avec des proportions différentes d'eau. La dissolution de la solanine cornée dans l'alcool bouillant ne dépose pas de cristaux par le refroidissement.

M. *Baumann* (1) a introduit un perfectionnement dans la méthode de M. *Wackenroder*, qui consiste à employer de l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide sulfurique, qui donne lieu à un abondant précipité de gypse, dont le volume rend l'extraction par l'alcool bouillant plus difficile.

De cette manière il a extrait la solanine, non seulement des tiges et des feuilles de pommes de terre, mais des tubercules mêmes; il en a trouvé dans l'eau qui avait servi à cuire des pommes de terre, et dans le dépôt qui se forme dans cette eau pendant la cuisson. Les pommes de terre ne renferment pas tout-à-fait $\frac{1}{200000}$ de solanine, et les parties vertes en renferment $\frac{1}{1500}$. M. *Baumann* prétend qu'en traitant la solanine gélatineuse jaune ou brune par de l'ammoniaque caustique, il l'a convertie en lamelles blanches et nacrées, qui se détachaient facilement du filtre.

En se fondant sur ses expériences, il a communiqué une monographie de cette base, peu étudiée jusqu'ici, dont je retracerai ici les points les plus importants.

Les cristaux que dépose, par le refroidissement, une dissolution alcoolique saturée de solanine, examinés au microscope, paraissent être des prismes aplatis, et probablement des prismes rhomboïdaux droits. La solanine qu'on précipite par un alcali de la dissolution de ses sels, est floconneuse, gélatineuse quand le précipité s'est rassemblé, et devient cornée par la dessiccation : c'est l'hydrate solanique. Quand on examine au microscope cette masse cornée, après l'avoir légèrement triturée, on voit qu'elle est composée d'aiguilles fines.

La solanine est incolore; à l'état sec, elle n'a pas d'odeur; mais quand on l'humecte avec de l'eau, elle prend une faible odeur qui est la même que celle de l'eau dans laquelle on a fait bouillir des pommes de terre. La saveur en est amère, nauséabonde, et produit dans la gorge une irritation qui persiste longtemps; les sels solaniques jouissent aussi au plus haut degré de cette dernière propriété. Elle bleuit le papier de tournesol rougi, mais elle est sans action sur le papier de curcuma. Quand on l'échauffe, elle fond, se réduit en un liquide jaunâtre et dégage un peu d'eau; à une température plus élevée, elle s'enflamme et brûle sans laisser de résidu. A la distillation sèche, elle donne un liquide acide, de l'huile empyreumatique brune, et laisse un charbon noir et brillant. Elle ne se dissout qu'en faible quantité dans l'eau, l'alcool, les huiles grasses et l'éther froids. A chaud, elle se dissout dans les huiles grasses et l'alcool, et s'en dépose par le refroidissement. L'hydrate potassique est sans action : cependant, avec le concours de l'ébullition, on aperçoit des traces d'ammoniaque.

(1) Archiv der Pharmacie, XXXIV, 23.

L'acide sulfurique concentré la colore immédiatement en orange, qui passe successivement par le violet foncé au brun. Avec l'acide nitrique de 1,2 D, et l'acide chlorhydrique de 1,12 D, elle donne une dissolution qui ne tarde pas à se troubler et à devenir jaune.

La solanine produit avec les acides étendus, des sels solubles, dont un très petit nombre cristallisent. Elle est entièrement précipitée de ces dissolutions par les alcalis, tant caustiques que carbonatés. Elle produit aussi des sels acides qui se réduisent par l'évaporation en masse gommeuse, et qui ont une tendance très prononcée à former des sels doubles avec plusieurs bases inorganiques. Les sels qu'elle forme avec les acides organiques sont solubles quand l'acide en est saturé ; mais lorsqu'on les évapore à siccité, ils laissent un résidu de solanine amorphe, et l'eau en extrait une partie de sel avec un excès d'acide.

Le *chlorhydrate* est très soluble et gommeux. La solanine donne avec l'*iode* une combinaison brune. M. *Otto* avait trouvé qu'une dissolution d'un sel solanique neutre, qu'on mélangeait avec de l'iodure potassique, déposait au bout de quelques heures un précipité cristallin. Elle devient immédiatement brune, selon M. *Baumann*. Il mélangeait une dissolution alcoolique de solanine avec un peu d'iode (1), et obtenait une dissolution brune qui produisait, après l'évaporation, une masse amorphe, en lames minces, rouge par transmission, inaltérable à l'air et à la température à laquelle l'iode bout ; l'iode ne commençait à se dégager que lorsque la carbonisation commençait. Elle était insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses. Ce corps est par conséquent une de ces combinaisons formées d'une base végétale et d'iode, sur lesquelles M. *Pelletier* a le premier attiré l'attention, plus tard M. *Bouchardat*, et qui renferment un bi-iodure de la base. Sous ce rapport, cette base offre une harmonie complète avec les autres bases ; mais il est à regretter que M. *Baumann* n'ait pas essayé d'en retirer la solanine par le zinc et l'acide chlorhydrique, pour s'assurer qu'elle n'avait pas éprouvé de décomposition.

Le *cyanhydrate* s'obtient en dissolvant la solanine dans l'acide. Par la dessiccation, il se réduit en masse gommeuse qui se fendille du centre aux bords en forme d'étoile. L'eau n'en dissout ensuite qu'une partie, et donne une dissolution qui a une réaction acide, dont l'ammoniaque précipite la solanine et le nitrate argentique du cyanure argentique.

Le *cyanure ferroso-solanique* est un précipité floconneux blanc, qui se forme quand on verse du cyanure ferroso-potassique dans la dissolution d'un sel solanique.

Le *sulfate*, quand il est parfaitement saturé de solanine, produit par

(1) Archiv. der Pharmacie, XLV, 137.

l'évaporation une masse cristalline grenue, très soluble dans l'eau. L'ébullition trouble la dissolution, et après la filtration, on obtient par l'évaporation un sel acide gommeux.

Le *nitrate* n'existe qu'en dissolution très étendue. Quand on évapore le sel neutre à une douce chaleur ou dans l'exsiccateur, il se décompose à une certaine concentration, devient jaune, répand une odeur acide et dépose des gouttes oléagineuses brunes, qui deviennent jaunes plus tard. Par la dessiccation, il donne une masse gommeuse dans laquelle, après l'avoir redissoute dans l'eau, on ne peut pas découvrir trace de solanine.

Le *phosphate* se précipite sous forme d'une farine cristalline blanche, quand on mélange une dissolution de sulfate solanique avec du phosphate sodique.

L'*oxalate* est un sel cristallin lamelleux très peu soluble, que l'acide oxalique précipite même d'une dissolution de sulfate solanique.

Le *formiate* est une masse gommeuse qui se dissout partiellement dans l'eau. La dissolution est acide.

L'*acétate* a la consistance de la gomme et est très soluble.

Le *tartrate* est une masse gommeuse incolore peu ou imparfaitement soluble dans l'eau. La dissolution a une réaction acide. L'acide tartrique produit un précipité cristallin dans la dissolution du sulfate solanique.

L'*uvate* se comporte comme le précédent; mais l'eau dissout une plus forte proportion du sel desséché.

Le *malate* est gommeux et se dissout sans résidu dans l'eau froide.

Le *citrate* est une masse gommeuse qui ne se dissout pas complétement dans l'eau, après la dessiccation.

Le *succinate* cristallise en aiguilles minces, incolores, accolées et très solubles dans l'eau.

Le *banzoate* est gommeux, peu soluble après la dessiccation, et donne une dissolution acide. La solanine ne se combine pas dans l'alcool avec l'acide benzoïque, mais ils cristallisent séparément l'un après l'autre, la base en premier lieu, puis l'acide.

Le *gallate* est amorphe et donne une dissolution acide, quand on le redissout après la dessiccation.

Le *tannate* est un précipité floconneux, qui se redissout quand on échauffe la liqueur, et se dépose ensuite en houppes formées d'aiguilles jaunes, peu solubles à froid, mais très solubles dans l'eau bouillante.

Le *mucate* cristallise en houppes formées d'aiguilles minces, qui, au microscope, se trouvent être des prismes rhomboïdaux droits. Il est très soluble dans l'eau et donne une dissolution dont la réaction sur le tournesol n'est ni acide ni alcaline.

Le *chromate* s'obtient, par double décomposition, en aiguilles jaune foncé.

A l'égard de la propriété de la solanine de produire des sels doubles, M. *Baumann* dit que le sulfate solanique produisait des précipités blancs pulvérulents dans des dissolutions de sulfate et de nitrate potassique, d'alun, de sulfate et de chlorure sodique, de sel ammoniac et de sulfate magnésique.

Il produit dans les sels cuivriques un précipité blanc-bleuâtre, et dans les sels stanneux et mercureux des précipités blancs. Il ne précipite pas le chlorure platinique, et réduit les sels argentiques et auriques.

THÉINE. — M. Péligot (1) prépare la théine en précipitant une infusion de thé très chargée, avec de l'acétate plombique basique, qui ne précipite pas la théine, séparant l'oxyde plombique dans la dissolution filtrée, par l'hydrogène sulfuré, et évaporant jusqu'à la cristallisation. Il abandonne ensuite l'eau-mère à l'évaporation spontanée, et obtient une nouvelle quantité de théine. Il redissout les premiers cristaux dans la plus petite quantité d'eau possible, et utilise l'eau-mère des nouveaux cristaux pour dissoudre et purifier ceux de la seconde cristallisation. De cette manière, il a retiré du thé dit poudre à canon, 3,84 p. 100 de théine pure. L'eau-mère renferme encore une forte proportion de théine qu'on peut précipiter avec l'acide tannique, et qui porte la quantité totale de théine à 6,21 p. 100. Il ne dit pas s'il a isolé la théine de ce précipité, ce qui cependant aurait été facile, s'il en contient, au moyen de l'acétate plombique, qui produit du tannate plombique et de l'acétate théique.

M. *Stenhouse* (2) a aussi publié des recherches sur la théine. Il a trouvé plus avantageux de la préparer par la sublimation du thé et du café, bien que ce dernier ne la produise ni aussi pure ni en aussi grande quantité que le thé.

Son procédé consiste à faire bouillir le thé ou le café avec de l'eau, à filtrer la décoction bouillante, à la mélanger immédiatement avec de l'acétate plombique, tant qu'il se forme un précipité, à filtrer pour séparer les combinaisons d'oxyde plombique avec l'acide tannique et les matières colorantes, à évaporer la liqueur à siccité, à mélanger le résidu sec et jaune avec du sable, et de l'exposer à la sublimation dans l'appareil de M. *Mohr*, pour la sublimation de l'acide benzoïque (Rapp. 1840, 161), auquel il a fait une modification. Au lieu de coller la feuille de papier qui recouvre le vase de fer plat au bord de ce dernier, il la colle à un anneau d'étain qui est ajusté à ce vase, et auquel il fixe aussi le cylindre de papier. Cette disposition offre l'avantage de pouvoir soulever l'anneau de temps en temps pour remuer la masse de manière à rapprocher du fond les parties supérieures. Il faut, du reste, que la chaleur soit très bien mé-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 362.
(2) Ibid., XXXVI, 227.

nagée et assez faible pour que l'opération dure 10 à 12 heures. En général, la théine qu'on obtient est d'autant plus pure, que l'opération a cheminé plus lentement. Le thé vert Hyssan a donné 1,05 p. 100 de théine, le Ccongo brun 1,02 p. 100, l'Assam brun 1,37 p. 100, et le thé vert Iwanhay, qui est d'une qualité inférieure et moins cher, n'en a donné que 0,98 p. 100. Le café n'en a pas fourni au-delà de 0,2 p. 100.

Il a aussi trouvé de la théine dans le thé du Paraguay, qu'on retire des feuilles sèches et brisées de *Ilex paraguayensis*, et dont l'usage est très répandu dans l'Amérique méridionale. Elle possède exactement les mêmes propriétés que celle du thé ordinaire, mais elle s'y trouve en quantité beaucoup moins considérable.

Les feuilles de *camellia japonica* et *d'ilex aquifolium* ne contiennent point de théine.

M. *Stenhouse* a fait connaître un caractère distinctif de cette base végétale. Quand on chauffe la théine pendant quelques minutes avec 2 ou 3 parties en poids d'acide nitrique fumant, elle dégage des vapeurs rutilantes, et l'on obtient une dissolution jaune. Si l'on en évapore quelques gouttes à une douce chaleur, sur un verre de montre, il reste une masse jaune, à laquelle l'ammoniaque ou des vapeurs ammoniacales communiquent une couleur rouge pourpre, analogue à celle que fournit l'acide urique dans les mêmes circonstances. Mais la masse rouge qu'on obtient avec la théine conserve une couleur rouge cramoisi, quand on la dissout dans l'eau ou dans l'alcool; elle se dissout aussi dans l'éther. La potasse caustique en détruit la couleur et ne la rend pas bleue, comme elle le fait à l'égard de celle du purpurate ammonique.

M. *Stenhouse* a analysé la théine et a obtenu exactement les mêmes résultats que M. *Mulder* (Rapp. 1838, p. 372, éd. s.); mais il a fait un pas de plus, et en a déterminé le poids atomique par l'analyse du sel platinique double. Il a trouvé que ce sel double contient 24,51 p. 100 de platine (moyenne de quatre analyses, dont le minimum était 24,24, et le maximum 24,57). La théine est composée, d'après cela, de $C^{16} H^{20} N^{8} O^{4}$, c'est-à-dire qu'elle renferme un nombre d'atomes simples quatre fois plus fort que celui qu'on lui avait attribué dans le Rapport 1838. La formule rationnelle de la théine est par conséquent $C^{16} H^{14} N^{6} O^{4} + \text{N̶} H^{3}$, et celle du sel platinique est $C^{16} H^{14} N^{6} O^{4} + \text{N̶} H^{4} \text{G̶l} + Pt \text{G̶l}^{2}$

Quand on fait bouillir la théine avec 3 ou 4 p. d'acide nitrique concentré, et que, lorsque la réaction est terminée, on évapore l'acide nitrique au bain-marie jusqu'à consistance de sirop, on obtient des cristaux larges et blancs, analogues à ceux du spermaceti, d'une matière particulière qu'il a appelée *nitrothéine*. La liqueur-mère contient des sels ammoniques déliquescents qui n'ont pas encore été examinés. La nitrothéine a une saveur douceâtre; les cristaux craquent entre les dents. Elle est très soluble dans

l'eau froide, et encore plus dans l'eau bouillante. Elle n'exige que 3 parties d'eau froide pour se dissoudre. Par l'évaporation spontanée, elle cristallise en grands rhomboèdres; elle se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. Elle sublime sans altération et se dépose en beaux cristaux lamelleux, brillants. Quand on l'allume, elle brûle avec une flamme claire. Par l'ébullition avec la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. La dissolution aqueuse n'est pas précipitée par l'acétate plombique, le nitrate argentique, ni le sulfate ferrique. Elle paraît ne pas avoir d'affinité pour d'autres corps. 100 parties de théine n'en fournissent pas plus de 5 ou 6 parties.

Deux analyses de nitrothéine ont donné :

	1	2
Carbone.	41,87	42,15
Hydrogène.	4,24	4,28
Nitrogène.	19,39	19,56
Oxygène.	34,50	34,01

N'ayant pas réussi à la combiner à un autre corps, on n'a pas pu jusqu'à présent en déterminer le poids atomique.

NICOTINE. — M. *Melsens* (1) s'est procuré de la nicotine en faisant passer de la fumée de tabac dans un flacon qui contenait de l'eau acidulée; 4,5 kilogrammes de tabac ont fourni de cette manière 30 grammes de nicotine purifiée. Il l'a analysée, et a trouvé :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	74,3	10	74,1
Hydrogène.	8,8	14	8,6
Nitrogène.	17,3	2	17,3

$= C^{10} H^{14} N^2$. Ce résultat diffère de celui de MM. *Ortigosa* et *Barral*, qui ont obtenu 2 at. d'hydrogène de plus (Rapp. 1843, pag. 209). D'après l'analyse de M. *Melsens*, la nicotine serait $C^{10} H^8 + NH^3$. L'analyse de M. *Ortigosa* du sel platinique double ne laisse cependant rien à désirer, relativement à l'accord qui règne entre les résultats de l'expérience et ceux des calculs, et il est impossible de se procurer la nicotine à l'état isolé à un degré de pureté aussi parfait que dans le sel platinique double, ce qui peut bien expliquer la différence que présente le résultat de M. *Melsens*.

NARCOTINE ; PRODUITS DE MÉTAMORPHOSES. — M. *Woehler* (2) a fait sur la narcotine et sur les produits de métamorphoses de cette dernière une série d'expériences qui est aussi complète quant à l'exécution et riche en résultats inattendus que ses autres recherches sur l'essence d'amandes

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 469.
(2) Correspondance privée.

amères, l'acide urique, l'acide quinique et l'acide mellique. Ces expériences n'ont pas produit moins de dix corps nouveaux, que nous allons passer en revue.

1° ACIDE OPIANIQUE. — M. *Woehler*, collectivement avec M. *Liebig*, a déjà communiqué précédemment, Rapp. 1843, pag. 201, quelques détails sur l'acide opianique. On l'obtient en dissolvant la narcotine dans un grand excès d'acide sulfurique dilué, portant à l'ébullition, et ajoutant par petites portions de l'oxyde manganique réduit en poudre fine. La liqueur prend une faible couleur jaune, et dégage un peu d'acide carbonique; on ajoute ensuite un excès de manganèse; on fait bouillir, et l'on filtre la dissolution bouillante : il est important qu'il y ait toujours un excès d'acide sulfurique dans la liqueur.

Par le refroidissement de la liqueur jaune-rougeâtre, on obtient un réseau de cristaux minces et jaunes qui sont l'acide opianique. Pour obtenir l'acide incolore, on décante l'eau-mère; on fait égoutter les cristaux sur un filtre; on les lave une couple de fois avec de l'eau froide; on les exprime, puis on les dissout dans une dissolution d'hypochlorite sodique; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique. La liqueur bouillante dépose ensuite, après la filtration, des cristaux incolores d'acide opianique.

L'eau-mère qui a déposé l'acide jaune peut quelquefois produire encore un peu d'acide opianique, quand on la fait bouillir avec une nouvelle addition d'acide sulfurique, surtout si la première fois on n'avait pas employé cet acide en quantité suffisante.

L'acide opianique cristallise en lames très minces, formant souvent des ramifications qui présentent un réseau très volumineux. Il est parfaitement incolore à l'état de pureté, et sans odeur; la saveur en est faiblement amère, et la réaction sur le tournesol faiblement acide; il fond à 140° sans perdre de l'eau. Chauffé dans une cornue, il grimpe le long des bords sans proprement se volatiliser, mais les propriétés en sont modifiées. Chauffé à l'air libre, il fume et se volatilise en répandant une odeur aromatique qui rappelle la vanille, et qui est analogue à celle de la narcotine; cette fumée s'enflamme, et brûle avec une flamme claire et fuligineuse. L'acide est peu soluble dans l'eau froide; mais l'eau bouillante le dissout en si grande abondance que la dissolution se solidifie par le refroidissement.

D'après l'analyse, il contient C = 75,12.

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	57,474	20	57,460
Hydrogène. . . .	4,990	18	4,295
Oxygène.	37,536	10	37,245

Cette analyse, ainsi que quelques autres, ont donné trop d'hydrogène relativement à la formule; et bien que M. *Woehler* n'ait pas obtenu moins de 4,64 p. 100 d'hydrogène, il conclut, d'après la série des métamorphoses qui suivent, que cette formule est exacte. La formule $C^{20} H^{20} O^{10}$, correspondant à la composition centésimale 57,19 de carbone, 4,75 d'hydrogène et 38,06 d'oxygène, s'accorde cependant assez bien avec les résultats de l'analyse du sel argentique que voici :

	trouvé.	at.	calculé.	at.	calculé.
Carbone.	37,85	20	37,99	20	37,760
Hydrogène . . .	3,10	16	2,52	18	3,137
Oxygène. . . .	22,36	9	22,78	9	22,620
Oxyde argentique. .	36,69	1	36,71	1	36,483

L'acide cristallisé renferme par conséquent 1 at. d'eau, qui est remplacé par 1 at. d'oxyde argentique = $\dot{A}g + C^{20} H^{16} O^{9}$, mais le résultat de l'analyse s'accorde évidemment mieux avec la formule $\dot{A}g + C^{20} H^{18} O^{9}$. Le sel plombique, qui a été analysé par combustion, s'accorde aussi avec cette composition; l'analyse a aussi donné un excès d'hydrogène, relativement à la première formule.

Une dissolution saturée d'acide opianique, dans l'eau bouillante, dissout les carbonates barytique, calcique, plombique et argentique, et forme des sels solubles cristallisables.

Sel ammonique. On a obtenu ce sel en grandes tables, en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution saturée d'acide opianique dans de l'ammoniaque mélangée avec de l'alcool; l'acide opianique tombe en déliquescence dans une atmosphère de gaz ammoniac, et s'échauffe. Quand on évapore le sel à une douce chaleur, on obtient une masse transparente que l'eau rend laiteuse, et décompose.

Le *sel barytique* cristallise en prismes rayonnants, qui contiennent 2 at. ou 6 p. 100 d'eau; sous l'influence de la chaleur, ils perdent cette eau et s'effleurissent.

Le *sel plombique* se présente en cristaux très brillants, transparents, très peu solubles, et qui paraissent avoir la même forme cristalline que le sphène; il contient 2 at. ou 5,45 p. 100 d'eau qui s'échappent à 150°.

Les cristaux qui se décomposent d'une dissolution chaude sont anhydres, et forment des faisceaux d'aiguilles fines et soyeuses; il est soluble dans l'alcool.

Le *sel argentique* cristallise en prismes courts et transparents qui ont une faible couleur jaune, due probablement à l'action de la lumière, qui cependant ne les noircit pas davantage; ils perdent l'eau de cristallisation à 100° ou au-dessous, et deviennent opaques. A 200°, ils fondent, et produisent, au commencement de la décomposition, un liquide d'un beau

vert foncé doué de l'éclat métallique; la couleur devient ensuite rouge foncé et métallique, et finalement il ne reste que de l'argent parfaitement blanc.

Opianate éthylique. — On ne peut pas obtenir cet éther en traitant l'acide opianique par l'alcool et l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique ; mais on l'obtient très facilement en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'acide opianique saturée à chaud; il suffit même que ce dernier soit en suspension dans l'alcool, pour que la combinaison éthylique se forme et que l'acide se dissolve. Par l'évaporation, il cristallise en petits prismes groupés en faisceaux sphériques. Il est incolore, inodore, et a une faible saveur amère. Il est insoluble dans l'eau; mais à 100°, il y fond et s'y rassemble sous forme d'huile pesante, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Quand on le fond sur une lame de platine, il forme, par le refroidissement, des groupes de cristaux analogues à la wawellite ; mais si on l'échauffe à une température très supérieure au point de fusion, il reste longtemps avant de se figer. On peut le sublimer entre deux verres de montre; mais dans une cornue il grimpe, comme l'acide, le long des parois. Il supporte une température assez élevée sans se décomposer. La vapeur de cet éther a une faible odeur, et brûle, quand on l'allume, avec une flamme très lumineuse.

D'après l'analyse, il est composé :

	trouvé.		at.	calculé.		
Carbone . . .	60,23	60,77	24	60,80	24	68,572
Hydrogène . .	5,70	5,84	26	5,47	28	5,864
Oxygène. . .	34,07	33,39	10	33,73	10	33,564

ou de 1 at. d'acide opianique $20\,C + 16\,H + 9\,O$
1 at. d'oxyde éthylique $4\,C + 10\,H + O$

$$= 24\,C + 26\,H + 10\,O$$

2° *Acide opianique fondu.* — L'acide opianique se convertit par la fusion, ou bien en un corps isomère avec l'acide opianique hydraté, ou bien en deux corps qui contiennent la somme des éléments de l'acide opianique hydraté, et qui n'ont plus de propriétés acides. L'acide opianique fondu est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et même dans la potasse caustique. Si l'on chauffe dans de l'eau l'acide figé et transparent, il devient immédiatement d'un blanc laiteux, et à la température de l'ébullition, il se réduit en une masse blanche et terreuse, dans laquelle on aperçoit, au microscope, des cristaux de deux formes différentes; les uns offrent quatre faces latérales, et les autres sont de longs fils réunis en forme de feuilles de palmiers. Il se comporte de même à l'égard de l'alcool. L'ammoniaque caustique le dissout peu à peu.

3° OPIAMMONE. — L'*opiammone* résulte de la décomposition de l'opianate ammonique. On évapore le sel à siccité, à une douce chaleur, et l'on arrose le résidu avec de l'eau, qui le rend blanc laiteux. Une partie du sel se dissout sans altération dans l'eau, mais il reste un corps blanc insoluble qu'il a appelé opiammone. Le sel subit presque en totalité cette transformation, quand on le maintient à quelques degrés au-dessus de 100, tant qu'il dégage de l'ammoniaque et qu'on agite continuellement. Il prend une couleur jaune pâle. Pour être plus sûr d'avoir le nouveau produit à l'état de pureté, on le fait bouillir avec de l'eau qui dissout la partie non altérée du sel qui pourrait s'y trouver encore.

L'opiammone s'obtient, par cette opération, sous forme d'une poudre jaune pâle, dont la couleur est probablement due à des matières étrangères. A l'aide du microscope, on trouve que la poudre est composée de petits amas cristallins transparents. Ce corps fond facilement et grimpe, comme l'acide, le long du verre; à une température plus élevée, il répand une fumée jaune, qui a la même odeur que celle de l'acide opianique. Il est insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante n'en dissout qu'une très faible quantité, qui devient soluble en vertu d'une modification qu'elle éprouve. La dissolution est jaune pâle et a une réaction acide. Il se dissout lentement dans l'alcool bouillant, qui dépose par le refroidissement un mélange de cristaux d'opiammone et d'acide opianique. L'acide sulfurique concentré le dissout, et en est coloré en orange. L'eau rend cette dissolution laiteuse; mais quand on la chauffe, elle redevient claire, et dépose ensuite, par le refroidissement, des cristaux d'acide opianique, et retient en dissolution un sel ammonique. L'opiammone se dissout dans l'ammoniaque caustique et produit de l'opianate ammonique.

L'analyse a conduit au résultat suivant :

	trouvé.		at.	calculé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	59,92	59,80	40	60,168	40	59,869
Hydrogène. .	4,94	4,82	34	4,248	38	4,724
Nitrogène. . .	3,74	3,76	2	3,545	2	3,527
Oxygène. . .	31,40	31,62	16	32,039	16	31,880

M. *Wöehler*, en se fondant sur la formule de l'acide opianique, admet le premier rapport d'atomes, pour représenter la composition de l'opiammone; mais le second calcul s'accorde évidemment plus complétement avec l'analyse.

Nous reviendrons plus tard sur quelques considérations théoriques à l'égard de la composition probable de ce corps.

4° ACIDE XANTHOPIQUE. — Quand on verse de la potasse caustique sur l'opiammone, ces deux corps ne paraissent pas réagir l'un sur l'autre au premier instant, mais la liqueur prend peu à peu une belle couleur jaune

d'urane, et dégage de l'ammoniaque. Le carbonate produit la même réaction. Si l'on fait bouillir la liqueur tant qu'on aperçoit un dégagement d'ammoniaque, la couleur ne change pas et l'on obtient de l'opianate et du xanthopate potassique. L'acide chlorhydrique précipite de la dissolution bouillante, des flocons d'acide xanthopique d'un beau jaune, que l'on recueille sur un filtre, et par le refroidissement, on obtient ensuite un mélange ou une combinaison d'acide opianique et d'acide xantopique, en petits amas cristallins en forme de verrues, d'un beau jaune d'urane, et qu'on ne peut pas séparer par la cristallisation. L'acide xanthopique qui les colore ne s'y trouve qu'en très petite quantité, et on peut facilement le détruire en les traitant par l'hypochlorite sodique.

L'acide xanthopique qu'on a recueilli sur le filtre offre, après la dessiccation, une belle poudre jaune citron, qui paraît être cristalline, à l'aide d'un fort grossissement. Elle est fusible, se dissout facilement dans la potasse, et donne une dissolution d'un beau jaune.

Elle contient une quantité de nitrogène égale au quart de celle que contient l'ammoniaque de l'opiammone qui lui a donné naissance, et n'a du reste pas été examinée jusqu'à présent d'une manière plus approfondie.

5° Acide opiano-sulfureux. — Quand on dissout l'acide opianique à l'aide de la chaleur, dans de l'eau qui est saturée d'acide sulfureux, il s'en dissout une quantité très considérable, qui ne se précipite pas par le refroidissement, si l'on emploie un excès d'acide opianique et qu'on maintienne la dissolution suffisamment longtemps à une température élevée. Cette dissolution a une saveur amère particulière, qui laisse un arrière-goût douceâtre très persistant. Par l'évaporation, on obtient la nouvelle combinaison sous forme d'une masse inodore, cristalline, transparente et un peu humide, par la présence d'acide sulfurique récemment formé aux dépens de l'excès d'acide sulfureux; car avant l'évaporation, il n'y en a pas trace dans la liqueur. Quand on l'arrose avec de l'eau, elle devient d'un blanc laiteux, répand l'odeur de l'acide sulfureux, et laisse un résidu d'acide opianique qui ne se dissout pas. La dissolution contient une forte proportion d'acide opiano-sulfureux et de l'acide sulfureux libre.

En saturant l'acide ainsi préparé, et qui contient un excès d'acide sulfureux, par du carbonate barytique ou du carbonate plombique, le sulfite qui est insoluble se précipite, l'opiano-sulfite reste en dissolution, et se dépose ensuite, par l'évaporation, en beaux cristaux bien déterminés, contenant de l'eau de cristallisation, dont ils perdent une partie à une douce chaleur, et dont le reste ne s'échappe que lorsque l'acide commence à se décomposer. Dans un sel de cette nature, on ne peut pas convertir l'acide sulfureux en acide sulfurique au moyen de l'acide nitrique, et le chlore n'opère cette transformation que très lentement. Pour déterminer le soufre, on a calciné le sel avec un mélange de carbonate sodique et de salpêtre.

Le sel plombique a été analysé après avoir été simplement séché à l'air, et l'eau a été déterminée séparément.

L'analyse a donné :

	trouvé.	at.	calculé.	at.	calculé.
Carbone.	29,23	20	29,17	20	29,108
Hydrogène . . .	3,00	24	2,92	26	3,143
Oxygène.	33,00	17	33,02	17	32,936
Soufre.	8,10	2	7,81	2	7,796
Oxyde plombique .	26,67	1	27,08	1	27,017

100 p. du sel plombique ont perdu 13,68 p. d'eau à 170° ; ceci correspond à 6 atomes, qui équivaudraient à 13,10 p. 100 ; mais le sel ayant montré des traces de décomposition, a dû éprouver une perte un peu plus forte que celle qui correspond à l'eau de cristallisation. La composition en est représentée par la formule $\dot{P}b + C^{20} H^{12} O^7 \ddot{S}^2 + 6 \dot{H}$. D'après le second calcul, l'acide contiendrait 14 at. d'hydrogène, comme dans les analyses précédentes.

Le sel barytique a une composition analogue, mais il ne renferme que 3 at. ou 7,71 p. 100 d'eau de cristallisation.

Le *sel plombique* cristallise en prismes à 4 pans incolores très brillants, dont deux des faces latérales sont plus larges, et qui sont terminés par deux faces, de manière qu'ils forment des tables hexagones. A 100°, il devient blanc laiteux, sans se réduire en poudre, mais il jaunit ensuite à la lumière ; à 130°, il perd 3 at. d'eau, c'est-à-dire la moitié de ce qu'il en contient, et le reste à 170°, mais il jaunit et répand une odeur ; à une température supérieure, il fond et dégage de l'acide sulfureux.

Le *sel barytique* cristallise facilement en tables rhomboïdales incolores et brillantes ; il se dissout lentement dans l'eau, et perd l'eau de cristallisation à 140° en devenant blanc laiteux ; à une température supérieure, il se décompose.

On ne peut pas considérer l'acide opiano-sulfureux comme un acide dithyonique copulé, parce que l'eau enlève l'acide sulfureux de l'acide cristallisé, et laisse l'acide opianique qui ne se dissout pas.

6° ACIDE OPIANO-SULFHYDRIQUE. — Quand on fait passer un courant de sulfide hydrique dans une dissolution bouillante et saturée d'acide opianique, le gaz la traverse sans produire une réaction sensible ; mais lorsque la température est tombée peu à peu à 70°, la liqueur se trouble par la précipitation d'un corps qui a l'aspect du soufre. Au bout d'un certain temps, tout l'acide qui était dissous est précipité sous forme de ce nouveau corps, qui est l'acide opiano-sulfhydrique. Il faut ordinairement faire passer le courant de gaz pendant un jour entier, avant que l'opération soit terminée ; la liqueur ne contient pas d'autres corps en dissolu-

tion. Quand on porte à l'ébullition, l'acide opiano-sulfhydrique se résout en un liquide huileux jaune pâle, qui se fige par le refroidissement en un corps amorphe transparent et jaune de soufre; il se ramollit au-dessous de 100°, mais à 100° il est parfaitement fluide. Quand on élève la température davantage, il commence à se décomposer et dégage une vapeur jaune, qui, en se condensant, forme des aiguilles cristallines jaunes et déliées, insolubles dans l'eau, mais qui se dissolvent dans l'alcool. L'acide opiano-sulfhydrique est inflammable, et brûle en répandant l'odeur de l'acide sulfureux; la dissolution alcoolique est jaune.

Il présente, ainsi que l'acide opianique, deux états isomériques différents. Si l'on dissout dans l'alcool l'acide qui se précipite à 70°, sans fondre, et qu'on évapore la dissolution à une douce chaleur, l'acide cristallise en prismes transparents, qui, en masse, semblent avoir une couleur jaune; mais si l'on dissout dans l'alcool l'acide fondu et amorphe, il reproduit par la dessiccation la même masse amorphe inaltérée. L'acide sulfurique le dissout; la dissolution est jaune, et devient rouge-pourpre foncé sous l'influence de la chaleur; le chlore et les hypochlorites alcalins suroxydent le soufre lentement et incomplétement.

Il se dissout facilement dans la potasse, et en est précipité par les acides sous forme d'une émulsion jaune sans dégager d'hydrogène sulfuré; mais quand on abandonne à elle-même une dissolution de l'acide dans un excès de potasse, il s'y forme du sulfure alcalin : cette circonstance fait qu'il est presque impossible d'obtenir des sels non décomposés à un degré de saturation constante. Il a fallu se borner à analyser l'acide libre sec, qui a donné :

	trouvé.	at.	calculé.	at.	calculé.
Carbone.	53,15	20	53,33	20	53,097
Hydrogène. . . .	4,19	18	3,95	20	4,411
Soufre.	14,32	2	14,28	2	14,219
Oxygène. . . .	28,30	8	28,44	8	28,273

Dans une analyse on a obtenu 4,24 p. 100 d'eau.

Le nitrate argentique produit dans l'opiano-sulfhydrate ammonique un précipité jaune-brun, qui noircit peu à peu dans la liqueur, mais qui se conserve en devenant seulement un peu plus foncé, quand on le filtre immédiatement, et qu'on le sèche dans le vide. On peut le fondre, même sur le papier, sans qu'il perde de son poids. A une chaleur plus élevée, il dégage la même fumée jaune que l'acide, et laisse un résidu de sulfure argentique. L'acétate plombique produit un précipité volumineux jaune-brun, qui devient noir-brun au bout de vingt-quatre heures, et qui se convertit immédiatement en sulfure plombique par l'ébullition.

Quand on fait bouillir l'acide opiano-sulfhydrique dans le sulfure am-

monique jusqu'à ce que l'excès de sulfobase en soit chassé, on obtient une dissolution qui donne avec ces sels métalliques des précipités de même nature. Ceci prouve que l'acide opiano-sulfhydrique n'est pas le sulfide d'un radical organique ; car, dans ce cas, les précipités mentionnés plus haut devraient être un mélange d'oxysels et de sulfosels, et les seconds des sulfosels.

En comparant les compositions empiriques des corps que nous venons de mentionner, M. *Wöhler* est arrivé aux rapports atomiques suivants, qui sont d'un haut intérêt.

On peut considérer l'*opiammone* comme un sel acide, d'un acide qui est composé de $C^{20} H^{12} O^7$; d'après cela, la formule de l'opiammone est $(\dot{N}\dot{H}^4 + C^{20} H^{12} O^7) + (\dot{H} + C^{20} H^{12} O^7)$.

L'*acide opiano-sulfhydrique* renferme le même acide, à l'état hydraté et combiné avec 2 at. de sulfide hydrique, qui fonctionne comme copule, savoir, $\dot{H} + (C^{20} H^{12} O^7 + 2 \overset{\prime}{H})$.

L'*acide opiano-sulfureux* contient aussi le même acide, copulé avec 2 at. d'acide sulfureux $= \dot{H} + (C^{20} H^{12} O^7 + 2 \ddot{S})$.

D'après cela, il faut nécessairement considérer l'acide opianique comme étant ce même acide dans lequel la copule est remplacée par 2 at. d'eau $= \dot{H} + (C^{20} H^{11} O^7 + 2 \dot{H})$, ce qui conduit au résultat intéressant que l'eau peut aussi fonctionner comme copule à l'égard des acides, et que les modifications de l'acide opianique que nous avons énumérées résultent simplement de la perte ou de la substitution de la copule.

Cette idée, qui est surprenante, explique d'une manière simple, on voudrait presque dire palpable, les modifications de cet acide. Pourquoi l'eau ne pourrait-elle pas être la copule d'un acide aussi bien que d'autres corps le sont? M. *Mitscherlich* a avancé l'idée ingénieuse que la copule d'un acide est située du côté de l'acide opposé à celui auquel les bases se placent, et qu'on peut considérer comme le pôle électro-négatif de l'acide. Il n'est pas absurde de supposer que l'eau peut aussi, dans certaines circonstances, se placer du côté du pôle positif.

Cette question est d'une si haute importance théorique, que le bien de la science exige qu'on ne l'admette pas définitivement avant qu'elle ait été mise hors de doute par plusieurs exemples analogues. Les probabilités les plus vraisemblables trompent souvent quand on les prend pour autre chose que pour des probabilités.

7° Acide hémipique. — L'*acide hémipique* s'obtient en faisant bouillir une dissolution aqueuse et saturée d'acide opianique avec de l'hyperoxyde plombique, et en ajoutant de l'acide sulfurique goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'acide carbonique. On interrompt alors l'opération, on laisse un peu refroidir la liqueur, puis on précipite l'oxyde

plombique du sel plombique qu'elle tient en dissolution, avec une quantité convenable d'acide sulfurique ; on filtre et on évapore pour faire cristalliser. Il arrive quelquefois qu'elle dépose en premier lieu un peu d'acide opianique non altéré, dont on décante l'eau-mère qu'on évapore ensuite jusqu'à ce qu'elle cristallise. En redissolvant les cristaux dans un peu d'eau bouillante et laissant refroidir, on obtient l'acide hémipique pur et cristallisé.

Il cristallise en prismes quadrangulaires réguliers, incolores et transparents, terminés par une face oblique. La saveur en est faiblement acide et astringente. Il contient 2 at. ou 13,73 p. 100 d'eau de cristallisation, qui s'échappent à 100°, et laisse un acide effleuri. L'acide effleuri fond à 180° et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Entre deux capsules, il sublime en lames brillantes, comme l'acide benzoïque. Il est inflammable et brûle avec une flamme claire et fuligineuse. Il se dissout difficilement dans l'eau froide et donne une dissolution qui a une réaction acide. L'alcool le dissout très facilement. Le manganèse et l'acide sulfurique étendu le convertissent complétement, avec le concours de l'ébullition, en acide carbonique et eau.

Voici les résultats de l'analyse :

	ACIDE EFFLEURI			SEL ARGENTIQUE.		
	trouvé.	at.	calculé.	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	52,94	10	53,14	27,19	10	27,28
Hydrogène. . .	4,65	10	4,41	1,83	8	1,81
Oxygène. . . .	42,41	6	42,45	18,10	5	18,18
Oxyde argentique.	—	—	—	52,88	1	52,78

La formule de l'acide effleuri est par conséquent $\dot{H}\,C^{10}\,H^{8}\,O^{5}$, et dans le sel argentique l'atome d'eau est remplacé par 1 at. d'oxyde argentique.

L'acide opianique, que M. *Wöhler* représente par $C^{20}\,H^{16}\,O^{9}$, donne naissance à ce nouvel acide en absorbant 1 at. d'oxygène, et en se scindant en 2 at. d'acide hémipique, dont chaque atome contient la moitié du radical de l'acide opianique, circonstance qui a conduit à l'appeler ainsi. Mais si l'acide opianique est $C^{20}\,H^{18}\,O^{9}$, ainsi que les analyses précédentes semblent l'indiquer, il est évident que l'acide hémipique ne résulte pas de l'absorption d'un atome d'oxygène, mais de deux atomes, dont l'un reste dans l'acide, tandis que l'autre est employé à former de l'eau avec un équivalent d'hydrogène.

Le *sel ammonique* est cristallisable, inaltérable à l'air et très soluble dans l'eau.

Les *sels plombique* et *argentique* sont des précipités blancs, insolubles dans l'eau. Le sel plombique se dissout dans une dissolution d'acétate

plombique et s'en dépose en cristaux transparents, qui ont la forme de verrues.

On peut obtenir l'acide hémipique en traitant la narcotine par l'acide sulfurique et l'hyperoxyde plombique ; ce dernier seul ne suffit pas ; mais il est mélangé avec plusieurs autres produits. M. *Wöhler* l'a aussi préparé au moyen de la narcotine, de l'óxyde manganique et de l'acide chlorhydrique ; mais cette méthode est incertaine et n'amène quelquefois à aucun résultat. En chauffant ensuite la dissolution, cette dernière dégage avec les vapeurs d'eau une matière qui irrite les yeux fortement, et qui se condense en un liquide jaune huileux qui contient du chlore.

8° COTARNINE. — La *cotarnine* (ce nom résulte d'une transposition du mot narcotine), est une base organique qui est un produit de la réaction de l'acide sulfurique et du manganèse sur la narcotine, et qui reste en combinaison avec l'acide sulfurique dans l'eau-mère jaune d'où l'acide opianique s'est déposé. On précipite cette liqueur bouillante par du carbonate sodique, on filtre, on sature la liqueur claire avec de l'acide sulfurique, et l'on précipite la nouvelle base avec du chlorure platinique, sous forme de sel double, qu'on lave ensuite à l'eau froide. Il ne faut pas que la liqueur d'où l'on précipite ce sel double soit trop étendue, parce qu'il n'est pas tout-à-fait insoluble dans l'eau.

Il est plus avantageux de la précipiter par du chlorure mercurique, qui produit un sel double insoluble. On sépare la base organique du sel double à l'état de chlorhydrate en traitant le sel, réduit en poudre fine, par l'eau et l'hydrogène sulfuré ; on filtre ensuite la dissolution, on la sature avec de l'hydrate barytique, on évapore à siccité, et on reprend la masse par de l'alcool bouillant et anhydre, qui, pendant l'évaporation, dépose la nouvelle base en masse rayonnée d'un jaune foncé. Elle a une saveur très amère et une faible réaction alcaline. Quand on la chauffe, elle fond, se charbonise en répandant une odeur désagréable, et laisse un résidu charbonneux qui brûle difficilement, mais disparaît complétement. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool, et donne des dissolutions jaunes.

M. *Wöhler* ne considère point les résultats analytiques qu'il a obtenus jusqu'à présent, comme suffisants pour déterminer définitivement la composition de la cotarnine. Elle contient tout le nitrogène qui était renfermé dans la narcotine.

Voici les résultats de ses analyses :

	SEL PLATINIQUE DOUBLE			SEL MERCURIQUE DOUBLE		
	trouvé.	at.	calculé.	trouvé.	at.	calculé.
Métal. . . .	22,97	1	22,9	37,95	2	37,9
Chlore. . . .	24,09	6	24,7	20,68	6	19,9
Carbone. . .	35,04	26	36,3	—	26	—
Hydrogène. .	3,20	28	3,2	—	28	—
Nitrogène . .	4,44	2	3,3	2,52	2	2,6
Oxygène. . .	10,26	5	9,6	—	5	—

$$Pt\,Gl^2 + NH^4\,Gl + C^{26}H^{20}O^5 \qquad 2Hg\,Gl + NH^4\,Gl + C^{26}H^{20}O^5$$

D'après cela, la formule empirique de la cotarnine serait $C^{26}H^{26}N^2O^5$, et la formule rationnelle $NH^3 + C^{26}H^{20}O^5$. Si le poids atomique et la composition de la narcotine étaient déterminés avec exactitude, il en résulterait probablement que l'acide sulfurique et l'oxyde manganique, en réagissant sur cette base, convertiraient la copule de l'ammoniaque en cotarnine, et donneraient naissance simultanément à l'acide opianique et à l'acide carbonique, en se combinant ou non avec les éléments de l'eau.

Le *chlorhydrate cotarnique* se réduit, par la dessiccation, en masse amorphe jaune, dans laquelle on aperçoit quelquefois des traces de cristallisation. Les alcalis ne précipitent pas la dissolution de ce sel, mais l'acide tannique la précipite.

Le *sel mercurique double* est un précipité jaune et épais, qui se forme quand on mélange le précédent avec du chlorure mercurique. Il ne se précipite pas immédiatement d'une dissolution chaude et étendue, mais s'en dépose peu à peu pendant le refroidissement, en une touffe volumineuse de prismes minces et jaune pâle, qui semblent se modifier quand on les soumet à une seconde cristallisation.

Le *sel platinique double*, précipité à froid, est une poudre cristalline jaune pâle, analogue au chlorure platinico-ammonique; d'une dissolution chaude et étendue, il se dépose par le refroidissement en petites verrues jaune rougeâtre et transparentes, qui paraissent s'altérer quand on les soumet à une nouvelle cristallisation. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau de baryte, il se décompose et met du platine noir en liberté.

9° ACIDE HUMOPIQUE. — Quand on chauffe la narcotine au bain-marie jusqu'à ce qu'elle fonde, elle se colore peu à peu, et devient enfin jaune-rouge foncé. A 220°, elle se boursoufle tout d'un coup, dégage de l'ammoniaque et se fige subitement en formant une masse bulleuse qui se réduit par la trituration en une poudre brune. Si l'on traite cette poudre par de l'acide chlorhydrique dilué, qu'on dissolve le résidu dans la potasse caustique, et qu'on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique, on obtient une masse gélatineuse et volumineuse qui ressemble tout-à-fait à un pré-

cipité d'oxyde ferrique. Après les lavages et la dessiccation, elle se dissout dans l'alcool bouillant, en donnant une dissolution jaune-rougeâtre foncé, et ne laissant qu'un faible résidu insoluble. L'eau la précipite de cette dissolution, et après l'évaporation, elle reproduit une masse brune foncée. L'ébullition prolongée avec l'eau la prive de sa solubilité dans l'ammoniaque, et presque aussi dans la potasse caustique. Elle contient, d'après l'analyse, 64,62 de carbone, 5,01 d'hydrogène et 30,37 d'oxygène. Si l'on compare cette composition et les propriétés que nous venons d'énumérer, avec celles de l'acide ulmique que M. *Mulder* avait obtenu en précipitant la dissolution ammoniacale de cet acide par l'acide chlorhydrique (Rapp. 1841, p. 215), en supposant qu'ici le nitrogène ait été calculé comme oxygène, ces deux corps paraissent être le même corps, dans lequel M. *Wôhler*, après le traitement par l'acide chlorhydrique, n'avait pas soupçonné la présence d'ammoniaque. La combinaison barytique contenait 18 p. 100 de baryte, et celle de M. *Mulder* en contenait 17,7 p. 100.

BASE ORGANIQUE SALIFIABLE NON ENCORE ÉTUDIÉE. — Quand on traite l'acide humopique immédiatement après sa formation par l'eau, on obtient une dissolution jaune qui renferme, outre l'acide humopique, une base organique soluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique précipite l'acide humopique, et la base reste en combinaison avec l'acide inorganique. L'acide chlorhydrique même, avec lequel on a traité l'acide humopique, renferme la même base et produit, avec les chlorures platinique et mercurique, un précipité qui, outre le sel double, contient aussi d'autres produits de décomposition, qui communiquent au précipité et à la liqueur une couleur bleue ou vert-bleu, qui devient noir-bleuâtre par le chlorure ferrique. On a cependant réussi à séparer suffisamment ces matières étrangères pour pouvoir juger de ses propriétés. Les précipités sont tous deux solubles dans l'eau bouillante. Le sel mercurique double cristallise de cette dissolution, en petits cristaux blancs, le sel platinique, en petits cristaux jaune-rougeâtre, analogues à des verrues. Le sel platinique contient 13,4 p. 100 de platine.

10° ACIDE APOPHYLLIQUE. — L'*acide apophyllique* ne se produit pas toujours. On l'a obtenu en décomposant le sel platinico-cotarnique par l'hydrogène sulfuré, et saturant par l'hydrate barytique; il se trouve dans le sel barytique qu'on traite par l'alcool anhydre, pour en extraire la cotarnine (voy. plus haut). Quand on soumet le sel barytique à une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique, on obtient une dissolution jaune, qui dépose, après l'avoir filtrée et évaporée, des cristaux jaunes, qui deviennent incolores par de nouvelles cristallisations. Il est probable que cet acide est un produit de décomposition de la cotarnine contenue dans le sel platinique double.

L'acide apophyllique contient du nitrogène, et cristallise avec ou sans

eau. L'acide qui contient de l'eau de cristallisation se présente en octaèdres rhomboïdaux incolores, qui se rapprochent beaucoup de cuboctaèdres. Les angles des bases sont de 92° et de 88°, et ceux des arêtes latérales, de 106° 28', 103° 24' et 119°. On peut facilement les partager parallèlement à la base, et les faces de clivage ont un éclat nacré, analogue à l'apophyllite, d'où lui vient son nom. Ils perdent l'eau de cristallisation sous l'influence de la chaleur, même sous l'eau, et deviennent blancs sans que leur forme s'altère. Ils renferment 9 p. 100 d'eau, se dissolvent lentement et en petite quantité dans l'eau. Une dissolution saturée dans l'eau bouillante dépose par le refroidissement de longs prismes accolés les uns aux autres, et qui ne s'effleurissent pas. L'acide qui cristallise dans une dissolution qui n'a pas bouilli, affecte la forme de cuboctaèdres et est hydraté. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; il a une faible saveur acide et astringente, rougit le tournesol, et produit par la dissolution sèche, la base volatile connue sous le nom de quinoline. Les combinaisons qu'il forme avec les bases sont des sels solubles. Le sel ammonique est très soluble et cristallise en tables. Le sel argentique, formé par double désomposition, se dépose, au bout d'un certain temps, en étoiles cristallines qui grossissent peu à peu. Il explosionne à une légère chaleur avec la même violence que l'oxalate argentique. Le résidu est noir comme du charbon, et laisse après la combustion complète un champignon d'argent blanc.

La petite quantité de cet acide qu'on a pu obtenir, n'a pas suffi pour permettre de l'étudier d'une manière plus approfondie.

11° Acide narcotique. — *Réaction de l'hydrate potassique sur la narcotine.* — M. *Wöhler* a observé que l'hydrate potassique dilué n'exerce aucune action, même avec le concours de l'ébullition, sur la narcotine ; mais que lorsqu'on fait bouillir longtemps cette dernière dans une dissolution de potasse très concentrée, elle fond, se combine avec la potasse, et donne lieu à un corps oléagineux, insoluble dans la lessive alcaline, et qui, après avoir décanté la lessive, a la consistance de la térébenthine et l'aspect d'un résinate potassique. Ce corps est soluble dans l'eau, et donne une dissolution jaune qui a une saveur très amère. L'ébullition en précipite à la longue des écailles de narcotine, et la potasse retient une matière jaune, qui est sans doute un produit fortuit de métamorphose aux dépens de l'air. M. *Wöhler* a désigné cette combinaison sous le nom de *narcotate potassique.* Même quand elle est à l'état analogue à la térébenthine, la potasse se sépare à la longue de la narcotine, et il est probable que les cristaux de narcotine sont dus à l'influence de l'acide carbonique de l'air. Cette combinaison est très soluble dans l'alcool, et s'obtient de nouveau sans altération quand on en sépare l'alcool par la distillation. On peut l'obtenir immédiatement en ajoutant de la narcotine à une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, la narcotine s'y dissout en si grande abon-

stance, que le liquide s'épaissit et devient sirupeux. Elle ne se décompose pas quand on ajoute de l'eau, mais si l'on porte à l'ébullition, la narcotine se précipite. Elle est insoluble dans l'éther, mais elle se dissout dans un mélange d'alcool et d'éther. Si l'on abrite la dissolution de l'action de l'acide carbonique de l'air, elle se conserve plusieurs mois. L'acide chlorhydrique en précipite du chlorure potassique, et la dissolution contient ensuite du chlorhydrate narcotique; en général, les acides scindent la combinaison potassique en sel potassique et sel narcotique. Même un courant d'acide carbonique, qu'on fait passer dans la combinaison potassique, précipite du bicarbonate potassique et de la narcotine, qu'on peut ensuite séparer par l'eau. Quand on sursature la combinaison avec de l'acide acétique, l'ammoniaque n'en précipite la narcotine qu'à l'aide de la chaleur.

La combinaison potassique ne produit pas de précipité avec les sels barytiques et calciques. Le sel ammoniac précipite de la narcotine au bout de quelque temps; le nitrate argentique donne un précipité qui est si soluble dans l'eau qu'on ne peut pas le laver. La dissolution aqueuse noircit peu à peu, dépose contre le verre une pellicule métallique, qui laisse passer une lumière vert-bleuâtre, et précipite de la narcotine noircie par l'argent ou par l'oxyde argenteux. L'acétate plombique produit un précipité blanc abondant, soluble dans un excès d'acétate, mais qu'on peut laver avec de l'eau, et qui se dissout ensuite dans l'alcool en laissant un résidu de carbonate plombique formé aux dépens de l'air. La dissolution produit, pour la même raison, par l'évaporation, des cristaux de narcotine et du narcotate plombique en petits amas de cristaux analogues à des verrues, qu'on ne peut pas séparer les uns des autres. Cette combinaison, à l'état de pureté le plus parfait qu'on ait pu obtenir, contenait 37,9 p. 100 d'oxyde plombique, et paraît formée d'après cela de 1 at. de narcotine et de 2 at. d'oxyde plombique. Mais il est probable que le corps électro-négatif, auquel la narcotine donne naissance sous l'influence de la potasse, n'est pas de la narcotine, mais qu'il résulte d'une addition ou d'une soustraction d'atomes d'eau, qui sont de nouveau enlevés ou ajoutés quand l'action de la base est affaiblie, et rétablissent ainsi la narcotine, ainsi que cela arrive avec certains produits de métamorphoses de l'indigo, sous l'influence de la potasse.

NARCOTINE ET ACIDE OPIANIQUE AVEC LE CHLORE. — 12° La narcotine jaunit dans le chlore gazeux, et plus rapidement à 100°; il ne se forme pas d'eau, mais de l'acide chlorhydrique. La masse jaune gonfle dans l'eau, et s'y dissout en partie. La dissolution est jaune, devient plus foncée par l'évaporation, et laisse un corps vert-noirâtre, soluble dans l'eau, dans laquelle l'ammoniaque produit un précipité de narcotine grise; la liqueur filtrée est brun-rouge.

La partie insoluble dans l'eau produit avec l'alcool une dissolution

jaune, qui se modifie par l'évaporation comme la dissolution aqueuse; le résidu est insoluble dans l'eau, mais l'acide chlorhydrique en extrait de la narcotine, d'où l'ammoniaque précipite de la narcotine d'une couleur rose de chair.

Quand on fond l'acide opianique dans un courant de chlore, il dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique, devient jaune, puis rouge-jaunâtre, mais ne donne pas lieu à une combinaison constante. Par le refroidissement, il se prend en masse amorphe, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool chaud; la dissolution est jaune-rougeâtre, et se dépose de nouveau par le refroidissement en masse amorphe. L'eau précipite ce qui reste en dissolution, et quand on chauffe le mélange, le précipité se rassemble, et forme une masse analogue à une résine brune; la liqueur contient ensuite de l'acide chlorhydrique libre. Le corps brun renferme du chlore, fond facilement en répandant une odeur de myrrhe, et quand on l'allume, il produit des vapeurs d'acide chlorhydrique. Les alcalis le dissolvent en se colorant en jaune-rougeâtre, et les acides le précipitent de nouveau de cette dissolution.

BÉBEERINE ET SÉPEERINE. A Demerara croît un arbre, qu'on exporte en grande quantité comme bois de charpente, que les Anglais appellent greenheart à cause de sa couleur vert-jaunâtre. Les Anglais désignent l'arbre lui-même par bébeeru, et les Hollandais par sépeeri (il est probable que *ee* dans ces deux noms doit se prononcer *i*). Un médecin anglais, M. *Rodie*, trouva, en 1834, dans l'écorce de ces arbres, qui appartiennent aux laurinées, une base végétale salifiable, dont il employa le sulfate contre les fièvres intermittentes, comme remplaçant efficace des sels quiniques; il n'étudia du reste point cette base sous le point de vue chimique. M. *Maclagan* (1) a entrepris ce travail; il a reçu de l'écorce de bébeeru en grands morceaux plats, de 1 à 2 pieds de longueur, 5 à 6 pouces de largeur et de 4 lignes environ d'épaisseur. La partie extérieure est fendillée et rugueuse; la cassure inégale et fibreuse, et la couleur brun-cannelle. L'écorce n'a pas d'odeur, mais la saveur est d'une amertume persistante et astringente.

M. *Maclagan* y a trouvé deux bases, qu'on peut séparer au moyen de l'éther; celle qui est soluble dans l'éther a reçu le nom de *bébeerine*, et celle qui ne s'y dissout pas de *sépeerine*. Le fruit contient aussi ces bases; mais comme il renferme en même temps la moitié de son poids de fécule, l'extraction des bases en est beaucoup plus difficile.

L'écorce a été traitée par de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, qui a déposé pendant l'évaporation une matière extractive abondante, mélangée avec des aiguilles de gypses. La dissolution filtrée a été mélan-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 106.

gée avec de l'ammoniaque, qui a précipité les bases d'une couleur grise foncée et souillées par de l'acide tannique; après les lavages et la dessiccation, elles étaient presque noires. Pour les purifier, on les a réduites en poudre fine, redissoutes dans l'acide sulfurique étendu, et traitées par du charbon animal, qui, après la filtration, a produit une dissolution jaune-pâle très amère. Après cette opération, les bases ont été précipitées par l'ammoniaque; elles étaient presque blanches, et restaient blanches à l'air; elles se dissolvaient dans l'alcool en laissant quelques flocons bruns insolubles, et donnaient une dissolution orange et alcaline qui produisait après l'évaporation une masse amorphe résineuse, brillante et transparente, en lames minces. Le résidu bien desséché et pulvérisé a été repris à plusieurs fois par de l'éther bouillant exempt d'eau et d'alcool, qui en dissout la majeure partie en se colorant en jaune. La bébeerine est peu soluble dans l'éther, de sorte qu'il faut continuer l'opération jusqu'à ce que l'éther ne dissolve plus rien. Ce dernier laisse la bébeerine, après la distillation, en masse amorphe jaune, qu'on redissout dans l'alcool pour la soumettre à un nouveau traitement par le charbon animal; de cette manière on obtient la bébeerine en masse amorphe jaune-serin, se détachant du verre en écailles brillantes demi-transparentes.

La partie insoluble dans l'éther doit être redissoute dans l'alcool pour être traitée de nouveau par le charbon animal; après l'évaporation, on obtient la sépeerine en écailles rouge-brun, qui ne présentent pas trace de cristallisation.

M. *Maclagan* a trouvé qu'on peut se procurer les bases brutes plus rapidement, mais avec une petite perte, en les traitant, après la première précipitation, avec une dissolution de 1 partie d'hydrate potassique dans 16 p. d'eau qui enlève l'acide tannique et les extractifs, mais qui dissout en même temps une petite quantité des bases; le résidu insoluble est presque blanc, et peut être traité immédiatement par l'éther.

La *bébeerine* est jaune-citron, amorphe, d'une amertume persistante un peu résineuse, et dégage une odeur résineuse quand on la dissout dans l'acide sulfurique; elle a une réaction alcaline très prononcée; elle exige 6650 p. d'eau froide pour se dissoudre, et 1756 p. d'eau chaude; elle se dissout dans 5 p. d'alcool anhydre, et dans 13 p. d'éther. L'alcool hydraté la dissout également; les sels qu'elle forme sont jaunes, et ne présentent pas trace de cristallisation. Le sulfate séché à 110° contient 86,39 p. 100 de base et 13,61 d'acide; le chlorhydrate, obtenu en faisant absorber le gaz chlorhydrique sec, ce qui s'opère facilement et sans que la base fonde, renferme 87,56 p. 100 de base et 12,44 d'acide chlorhydrique. Le poids atomique de la bébeerine est 3181,19 d'après le sulfate, et 3203,47 d'après le chlorhydrate, ce qui s'accorde assez bien.

Quand on mélange la dissolution froide du sulfate avec de l'acide ni-

trique, la majeure partie de la base se précipite et en est altérée; par l'ébullition, elle se convertit en un corps qui paraît être de l'acide nitropicrique.

La *sépeerine* se présente, après l'évaporation de la dissolution alcoolique, sous forme d'une masse résineuse, brun-rouge foncé et transparente, qui se détache du verre en écailles; elle se dissout facilement dans l'alcool, même quand il est hydraté, et très peu dans l'eau. Les sels de cette base laissent après l'évaporation une masse amorphe brun-olive, qui se détache du verre en écailles si brillantes qu'on pourrait presque les prendre pour des paillettes cristallines.

Je suis porté à croire que ces bases sont la même base que la péréirine. (?) Rapport 1843, p. 214.

TROIS NOUVELLES BASES DE L'HUILE DE MOUTARDE. — On sait que l'huile de moutarde se combine avec l'ammoniaque, pour former un corps dont on ne peut pas séparer l'ammoniaque. MM. *Loewig* et *Weidmann* (Rapp. 1841, p. 165) ont montré que ce corps se combine, à la façon de l'ammoniaque, avec le nitrate argentique et donne lieu à une espèce de nitrate argentique ammoniacal, dans lequel l'ammoniaque est copulée avec de l'huile de moutarde. MM. *Varrentrapp* et *Will* (1), envisagent cette combinaison de l'ammoniaque avec l'huile de moutarde comme une base végétale salifiable particulière, à laquelle ils ont donné le nom de *thiosinamine*, et qui offre la preuve la plus évidente de l'exactitude de l'opinion qui consiste à admettre que ces bases sont formées d'ammoniaque combinée à une copule.

La thiosinamine se combine avec les acides et forme des sels incristallisables; elle se combine avec le gaz acide chlorhydrique, et la dissolution de ce sel produit avec le chlorure platinique un sel double composé de $Pt\,Cl^2 + N\,H^4\,Cl + C^8\,H^{10}\,N^2\,S^2$, c'est-à-dire de 1 at. de chlorure platinico-ammonique copulé avec 1 at. d'huile de moutarde; avec le chlorure mercurique, elle donne un précipité, qui est une combinaison de ce dernier avec l'huile de moutarde et qui renferme $2\,Hg\,Cl + N\,H^3\,C^8\,H^{10}\,N^2\,S^2$, d'où l'on voit que le sel mercurique est de même nature que le sel argentique préparé par MM. *Loewig* et *Weidmann*.

On peut, dans cette base, enlever le soufre de la copule de l'ammoniaque, sans qu'elle perde ses propriétés basiques. La nouvelle combinaison qui en résulte a été préparée en premier lieu par MM. *Robiquet* et *Bussy*, mais MM. *Varrentrapp* et *Will* ont montré qu'elle constitue une base organique et lui ont donné le nom de *sinamine*. La meilleure manière de désulfurer la thiosinamine, est de précipiter de l'oxyde plombique par de la potasse, de le laver, d'en former ensuite une bouillie avec la

(1) Handbuch der Chemie mit Rücksicht auf Pharmacie von Dr J. Liebig. I, 1162 et 1171.

base, et de chauffer le mélange au bain-marie, jusqu'à ce que le soufre soit précipité, ce dont on peut s'assurer en versant une goutte de la dissolution claire dans une dissolution d'oxyde plombique dans la potasse, qui, s'il y reste du soufre, précipite immédiatement du sulfure plombique. Une partie de l'hydrogène de la base s'oxyde aux dépens de l'oxyde plombique, et forme de l'eau, tandis que le soufre se précipite avec le plomb à l'état de sulfure plombique. On traite ensuite la masse par de l'eau bouillante, puis par de l'alcool bouillant, et l'on évapore le mélange de ces deux dissolutions à consistance de sirop. Ce sirop est incolore et ne dépose la nouvelle base que très lentement; au bout de six à huit semaines seulement, on obtient des cristaux qui contiennent de l'eau de cristallisation et qui s'effleurissent sur l'acide sulfurique. Sous l'influence de la chaleur ils fondent, deviennent anhydres à 100°, et la masse fondue reste longtemps avant de se figer. Entre 160° et 200°, ils perdent de l'ammoniaque et laissent un résidu jaune, qui a l'aspect d'une résine après le refroidissement, qui est peu soluble dans l'eau et qui se dissout bien dans l'acide chlorhydrique. La sinamine est composée de, C = 75, 12 :

	atomes.	calculé.
Carbone.	8	58,35
Hydrogène.	12	7,27
Nitrogène.	4	34,38

$= NH^3 + C^8 H^6 N^2$, poids atomique = 1029,92. Elle est une base puissante qui décompose les sels ammoniques et qui précipite les sels ferriques, cuivriques et plombiques.

Si l'on enlève le soufre de l'huile de moutarde pure au moyen d'oxyde plombique précipité, on obtient aussi une base. Elle a été découverte auparavant par M. *E. Simon* (Rapp. 1841, p. 168), qui l'a appelée *sinapoline*, mais qui ne l'avait pas considérée comme base. On peut l'obtenir, outre par la méthode qui vient d'être indiquée, en faisant digérer l'huile de moutarde dans un flacon fermé avec de l'hydrate barytique et de l'eau, jusqu'à ce que l'huile ait complétement disparu. L'huile de moutarde éprouve, en vertu de cette réaction, une décomposition plus compliquée, et donne lieu à du carbonate plombique et à du sulfure plombique, ou bien à du carbonate barytique et à du sulfure barytique. On évapore ensuite la liqueur à siccité, et on reprend le résidu avec de l'eau ou de l'alcool bouillants; la sinapoline se dépose à l'état cristallin par le refroidissement. Elle fond à 100° et se prend par le refroidissement en une masse qui présente une belle cristallisation. Elle ne se dissout pas dans une lessive de potasse d'une certaine concentration, mais elle y fond quand on chauffe le mélange et se fige sans avoir été altérée. La dissolution aqueuse de la sinapoline a une réaction alcaline. A 100°, la sinapoline ne perd pas de son

poids. A une température plus élevée, une partie sublime, et l'autre se décompose. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique, s'échauffe et fond. Elle produit des précipités avec les chlorures platinique et mercurique. Avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique elle forme des sels solubles, dont elle est précipitée à froid par l'ammoniaque. Elle est composée de, C = 75,12 :

	atomes.	calculé.
Carbone.	14	59,398
Hydrogène.	24	8,639
Nitrogène.	4	20,436
Oxygène.	2	11,537

$= NH^{14} + C^{14} H^{18} N^2 O^2$, poids atomique = 1733,51. Les expériences ont conduit à un poids atomique un peu plus élevé, savoir 1784. MM. *Varrentrapp* et *Will* expliquent la formation de la sinapoline au moyen de la réaction suivante, qui rend parfaitement compte de la formule : 2 atomes d'huile de moutarde, $2(C^8 H^{10} N^2 S^2)$, cèdent 2 at. de sulfide carbonique $= C^2 S^4$, qui donnent lieu à du carbonate de l'oxyde et à du sulfo-carbonate métallique et qui sont remplacés par 2 at. d'eau. Il est évident que l'un des équivalents de nitrogène se convertit en même temps en ammoniaque. Il faut espérer que nous apprendrons plus tard les détails des expériences qui ont conduit à ces résultats intéressants.

MATIÈRES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES. — SUCRE. — M. *E. Wolff* (1) a étudié, décrit et dessiné avec une très grande exactitude les formes cristallines du sucre, pour lesquelles je dois renvoyer au mémoire original.

M. *Ventzke* (2) a communiqué la suite de ses expériences sur l'influence qu'exercent les différentes espèces de sucre sur la lumière polarisée, dont nous avons parlé dans le rapport précédent, p. 215. Il a trouvé qu'une dissolution de sucre de canne qui produit une rotation à droite, conserve cette propriété sous l'influence d'une température croissante. Il a pensé que, puisqu'une température croissante tend à augmenter la déviation à droite, tandis que la déviation diminue quand on étend la dissolution avec de l'eau, et qu'on diminue la densité, il a pensé, dis-je, que ces actions en sens contraire pourraient se contrebalancer assez exactement pour annuler l'influence de la température, mais que cela ne devait pas avoir lieu avec le sucre de raisin qui produit une rotation à gauche, parce que l'influence de la température et de la diminution de densité, produisent toutes deux un effet opposé au sens de rotation du sucre, et les expériences ont pleinement confirmé ses prévisions.

M. *Ventzke* a déterminé en outre la pesanteur spécifique de différentes

(1) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 129.
(2) Id., 101.

dissolutions de sucre et fait des tableaux, à l'aide desquels le fabricant peut juger au moyen de l'aréomètre la quantité de sucre de canne, de mélasse et d'humidité que renferment les essais de sucre. Mais comme ce sujet rentre tout-à-fait dans le domaine de la technologie, je dois renvoyer au mémoire pour les détails.

M. *Biot* (1) a communiqué quelques données relatives à une application analogue de l'influence de la lumière polarisée; mais les calculs qui s'y rattachent seront probablement, pendant bien longtemps, un obstacle à l'application pratique de ses recherches.

On sait que le sucre qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le sucre de canne, l'amidon et la gomme, fait dévier le plan de polarisation à gauche avant d'avoir cristallisé, mais qu'après avoir cristallisé, la dissolution fait dévier le plan à droite. M. *Mitscherlich* (2) a montré que, dans ce cas, il se forme en premier lieu du sucre de fruit, et que celui-ci se convertit par la cristallisation en sucre de raisin. Si l'on prépare du sucre de fruit au moyen de groseilles rouges, par exemple, et qu'on le chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, il se compose de $C^{12} H^{24} O^{12}$; le sucre de raisin perd, dans les mêmes circonstances, 2 at. d'eau, et présente ensuite la même composition. Ce dernier, exposé à l'air humide, absorbe de nouveau cette eau et cristallise. Le sucre de fruit se comporte de la même manière; cette opération est plus rapide si l'on ajoute directement deux atomes d'eau; il est alors converti en sucre de raisin et fait dévier à droite le plan de polarisation.

NECTAR DES FLEURS. — M. *Braconnot* (3) a étudié le suc sucré qui se produit dans les nectaires des fleurs. Il a examiné sous ce rapport 36 espèces différentes de plantes, et a trouvé qu'il est composé généralement de 13 p. 100 de sucre de canne, 10 p. 100 de sucre incristallisable ou de sucre de fruit, et 77 p. 100 d'eau. Cependant quelques unes renferment du sucre de canne en si grande abondance, que le suc doux se convertit en entier à l'air en un ou plusieurs cristaux incolores bien déterminés, tels que le *rhododendrum ponticum* et le *cactus ackermanni;* une seule corolle de ce dernier donna jusqu'à 0,1 gramme de sucre cristallisé. Comme les abeilles font leur miel avec ce suc doux, et que le miel ne contient pas du sucre de canne, mais du sucre de raisin, il est évident que le sucre de canne se convertit en sucre de raisin dans l'organisme des abeilles. M. *Braconnot* n'y a, du reste, trouvé ni gomme ni sucre de manne. Il séparait le sucre de canne du sucre de raisin, après la dessiccation du suc, au moyen de l'alcool anhydre qui dissolvait le second et laissait le premier comme résidu, dont toutefois une petite quantité se dissolvait aussi.

(1) L'Institut, n° 488, p. 141.
(2) Pogg. Ann., LIX, 96.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXX, 363.

ROSÉE DE MIEL SUR LES FEUILLES DE TILLEULS. — M. *Langlois* (1) a examiné une rosée de miel qui suintait des feuilles de tilleuls. Pendant les sécheresses des mois de mai et de juin 1842, à Strasbourg, les feuilles des tilleuls en exsudaient, à certaines heures du jour, en si grande abondance, qu'elle tombait en forme de pluie fine. Elle avait la consistance d'un sirop, était jaunâtre, entièrement soluble dans l'eau, et renfermait, d'après l'analyse, du sucre du raisin, du sucre de fruit, du sucre de manne, de la gomme, de l'albumine, un peu d'acide tannique, un sel organique de potasse et de chaux, du chlorure calcique, du chlorure et du sulfate calcique.

L'ébullition du sirop dilué coagulait un peu d'albumine, et la liqueur, traitée par du ferment et ensuite évaporée, a produit du sucre de manne cristallisé, dont la quantité était à celle des autres sucres :: 1 : 4. Le sirop rougissait le tournesol; circonstance que M. *Langlois* a attribuée à la présence d'un peu d'acide malique libre, ou peut-être d'acide lactique.

SUCRE D'EUCALYPTUS. — M. *Johnston* (2) a étudié une espèce de sucre qui découle, à Van Diemen, de quelques espèces d'eucalyptus, qui se prend en forme de gouttes, et qu'on recueille en quantité considérable. Il offre de petites masses molles, arrondies et jaunes, qui ont une saveur douce, mais moins douce que le sucre de canne, et même que la manne ordinaire. Il se dissout entièrement dans l'eau; l'alcool laisse un faible résidu de gomme, et l'éther n'en extrait qu'une matière cireuse. La dissolution aqueuse le dépose à la longue en petites masses rondes formées d'aiguilles prismatiques. Une dissolution alcoolique chaude et saturée le dépose en grande partie par le refroidissement, en belles aiguilles blanches et déliées, et le reste forme une croûte cristalline blanche et dure contre les parois du verre. Les cristaux obtenus dans la dissolution alcoolique ont été analysés; ils contenaient les éléments du sucre de raisin, dans le même rapport que ce dernier; mais il l'a doublé et en a représenté la composition par $C^{24} H^{56} O^{28}$. La manière d'être avec l'alcool montre cependant qu'il n'est point du sucre de raisin. Quand on l'échauffe rapidement à 100°, il fond, perd 5 at. d'eau, et peut être maintenu pendant plusieurs heures à cette température, sans qu'il perde plus d'eau; mais si on le maintient pendant quelques heures à 80°, il perd 7 at. d'eau sans fondre, ne fond ensuite qu'à 132°, et peut supporter pendant longtemps une température de 146° sans en être altéré. Le sucre qui a subi ce traitement se liquéfie dans l'air humide, et la masse fondue se convertit peu à peu en cristaux rayonnants, de sorte qu'il repasse en sens inverse par les deux états d'hydratation, avec 5 et 7 atomes d'eau de cristallisation.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 444.

(2) Ib., XXIX, 485.

En mélangeant ce sucre avec de l'eau et de l'oxyde plombique, évaporant à siccité et chauffant le mélange à 146°, il paraît perdre deux atomes d'eau de plus, c'est-à-dire 9 at. en tout; mais la masse sèche attire l'humidité de l'air, et l'eau en extrait ensuite du sucre exempt de plomb. Si le sucre renferme 9 at. d'eau, la formule en est $C^{24} H^{42} O^{21}$, et s'il en renferme 7 at., la formule devient $C^{24} H^{38} O^{19}$.

Il paraît que M. *Johnston* n'a pas essayé si ce sucre entre en fermentation au contact du ferment. Il le compare au sucre de manne, dont il diffère cependant, en ce qu'il contient moins d'hydrogène, et en ce qu'il fond à 100°, tandis que le sucre de manne ne fond ni ne perd de son poids à 100°. Il a l'intention de poursuivre ses recherches.

SUCRE DE MANNE. — M. *Doebereiner* (1) a observé que le sucre de manne en dissolution très concentrée, mélangé avec une quantité suffisante de platine précipité noir, saturé d'oxygène (platine oxyphore), pour qu'il forme une masse pulvérulente, humide, et qu'on expose ainsi sous une cloche pleine d'oxygène et renversée sur du mercure, absorbe de l'oxygène et se convertit en un acide analogue à celui que produit la glycérine dans les mêmes circonstances. Si on laisse le mélange plus longtemps sous la cloche, cet acide se convertit, par l'influence catalytique du platine, en acide carbonique et en eau.

AMIDON. — M. *Doebereiner* (2) a montré que les poires et les pommes, avant la maturité, contiennent de l'amidon. Si l'on passe de l'eau d'iode sur une tranche de fruit peu mûr, il devient bleu; et si on les râpe, on peut, en traitant les râpures comme celles des pommes de terre, en retirer de la fécule précipitée.

M. *Jacquelain* (3) a indiqué un moyen de rendre l'amidon soluble dans de l'eau à 60° ou 70°, de manière qu'il y reste dissous et à l'état liquide. On fait dans ce but une infusion, à une température de 60°, de 8 p. de malt dans 30 p. d'eau, on filtre, on la mélange avec 25 p. d'amidon et on les laisse en contact pendant une heure; après cela, on fait égoutter le liquide sur du gypse ou sur une brique, et on sèche le résidu à 40°. Cet amidon se dissout dans 6 p. d'eau à 70° et reste liquide. Il conserve plus d'un an sa solubilité; mais, au bout de deux ans, il ne se dissout plus. L'explication de cela est que la petite quantité de diastase qui reste attachée à l'amidon suffit pour convertir ce dernier, à 60 ou 70°, en gomme d'amidon; mais que la diastase se détruit à la longue, et qu'alors l'amidon ne se dissout plus.

GLUTEN DE SEIGLE. — M. *Heldt* (4) a examiné le gluten de seigle; il

(1) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 452.
(2) Ibid., XXVIII, 167.
(3) L'Institut, n° 491, p. 172.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 198.

le préparait en traitant la farine de seigle par l'alcool, et enlevant ensuite la graisse par l'éther et le sucre par l'eau. A l'état humide, il a une odeur analogue à celle du pain ; il est jaune, flexible, et se laisse pétrir. Séché, il est brun, corné ; il a une cassure vitreuse, et ne se laisse que difficilement réduire en poudre ; il est insoluble dans l'eau froide, et peu soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout dans l'alcool bouillant, et en est précipité par l'eau, par l'acétate plombique et par le chlorure mercurique, et se comporte du reste comme le gluten de froment, à l'égard des acides et des alcalis.

D'après l'analyse, il est composé de :

	1	2
Carbone.	56,38	56,15
Hydrogène.	7,87	8,06
Nitrogène.	15,83	15,83
Soufre et oxygène. . .	19,92	19,96

M. *Mulder* (1) a analysé du gluten de froment parfaitement pur, et l'a trouvé composé de 1 at. de soufre et de 5 at. de protéine, conformément à la formule $5 (C^{40} H^{62} N^{10} O^{12}) + S$. Il a fait observer à cette occasion que par les analyses dans lesquelles on emploie le chromate plombique seul ou mélangé avec du chlorate potassique, et dans lesquelles on recueille le gaz acide carbonique, mélangé avec de l'oxygène, dans le tube à potasse de M. *Liebig*, on obtient une quantité de carbone trop considérable, si l'on n'a pas eu soin de saturer préalablement la dissolution de potasse avec de l'oxygène, parce que cette dernière absorbe, dans le cas contraire, outre l'acide carbonique, de l'oxygène qui entre dans le calcul comme acide carbonique. Il est porté à croire, en conséquence, que la différence qui existe entre ses résultats et ceux qui ont été publiés par les chimistes du laboratoire de Giessen est due à ce que cette précaution n'a pas été observée.

LÉGUMINE. — Les analyses de légumine de MM. *Dumas* et *Cahours* (Rapp. 1843, pag. 341) ont déterminé M. *Rochleder* (2) à entreprendre de nouvelles recherches sur la légumine dans le laboratoire de M. *Liebig*. Il a lavé des pois, après les avoir pelés, avec de l'eau chaude, tant que celle-ci en était colorée, puis les a fait macérer dans l'eau chaude, jusqu'à ce qu'ils fussent assez gonflés pour se laisser écraser facilement. Il a mélangé avec de l'eau la masse bien broyée et réduite en bouillie, a ajouté quelques gouttes d'ammoniaque pour empêcher la précipitation de la légumine, et a filtré la partie dissoute à travers une toile, puis l'a laissée se

(1) Correspondance privée.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 155.

clarifier. Il a précipité ensuite la légumine de la liqueur claire par de l'acide acétique, a lavé la légumine avec de l'eau froide dans un flacon fermé par décantation, et l'a dissoute ensuite à froid dans une lessive de potasse concentrée, en ayant soin d'empêcher toute élévation de température. La légumine s'y dissout, mais donne une dissolution trouble par la présence d'un corps en dissolution, qui ne tarde cependant pas à se déposer en grands flocons, après quoi la dissolution est claire. Il a ensuite décanté la liqueur, l'a filtrée simultanément à travers plusieurs filtres, parce qu'elle filtre très lentement, a précipité la légumine par un excès d'acide acétique, l'a lavée convenablement, redissoute dans l'ammoniaque, filtré la dissolution qui n'était pas claire, et l'a de nouveau précipitée par un excès d'acide acétique, puis soumis le précipité à des lavages à l'alcool et à l'éther bouillants. Après cette opération, la légumine était blanche, et devenait jaune par la dessiccation; elle se laissait facilement réduire en une poudre blanc-jaunâtre, rougissait le tournesol, était insoluble dans l'acide acétique, ce qui prouvait qu'elle n'était pas de la caséine, qui s'y dissout; mais elle produisait avec la potasse et l'ammoniaque des dissolutions parfaitement claires. La dissolution dans la potasse ne dégage pas d'ammoniaque avant d'avoir acquis une concentration telle qu'elle se fige par le refroidissement; mais si on l'abandonne à elle-même au contact de l'air pendant 8 à 10 jours, elle commence à répandre une odeur ammoniacale et à déposer des flocons blancs. On pourrait demander si ce corps, qui a une réaction acide, qui a été traité par une dissolution concentrée de potasse caustique, et qui exerce une réaction si prononcée sur les combinaisons de protéine, est toujours la même légumine que contiennent les pois. Elle a été analysée par la combustion avec du chromate plombique; je retracerai ici la moyenne de six analyses :

Carbone.	54,49
Hydrogène.	7,40
Nitrogène.	14,78
Soufre et oxygène.	23,33
	100,00

Le résultat des analyses de MM. *Dumas* et *Cahours* diffère de celui-ci assez notablement, car il présente 4 $\frac{1}{4}$ p. 100 de carbone, et près de 1 p. 100 d'hydrogène de plus, et environ 4 p. 100 de nitrogène de moins. Lesquels ont raison ?

TISSU CELLULAIRE DES PLANTES. — On sait que MM. *Hertig* et *Schleiden* ont montré que le bois de différents arbres contient de l'amidon, et que M. *Payen*, par un travail circonstancié, a prouvé que ce que nous envisagions comme de la lignine pure est un mélange de lignine et

d'autres matières qui y sont déposées ou renfermées, et dont les proportions différentes avaient conduit, par l'analyse, à des résultats différents pour la lignine de différentes espèces d'arbres ; qu'on peut, en outre, enlever ces matières étrangères en traitant le bois en poudre très fine successivement et à plusieurs reprises par de la potasse, par un acide, par l'éther et par de l'alcool, et que de cette manière on obtient finalement la cellulose, qui est la lignine proprement dite, dont la composition est toujours la même, soit qu'elle provienne d'arbres différents ou du squelette de différentes espèces de plantes. M. *Payen* a fait un grand nombre d'analyses qui s'accordaient assez bien entre elles, et qui l'ont conduit à admettre que la lignine a la même composition chimique que l'amidon $= C^{12} H^{20} O^{10}$.

M. *Fromberg* (1) a répété les expériences de M. *Payen* sous la direction de M. *Mulder*, et a confirmé les résultats du chimiste français. M. *v. Baumhauer* (2) a fait, en outre, des expériences qui paraissent décisives sur la composition du tissu cellulaire par extrait de l'ivoire végétal, d'où on peut l'obtenir à l'état de pureté avec plus de certitude. M. *Payen* avait aussi examiné l'ivoire végétal ; mais n'ayant pas découvert toutes les matières étrangères qui s'y trouvent, il n'a pas analysé une matière pure.

M. *v. Baumhauer* a limé cet ivoire avec une lime très fine, a passé la poudre obtenue au tamis de soie, et l'a fait digérer dans un flacon fermé, à trois reprises différentes, pendant plusieurs jours, dans une dissolution de potasse concentrée. Le tissu cellulaire ne colore pas la lessive de potasse, et n'en est pas coloré. Mais la soude, même à l'état dilué, qu'on fait bouillir avec la poudre, ainsi que l'a fait M. *Payen*, prend une couleur jaune, et jaunit la partie insoluble. Cette partie insoluble a été soumise successivement à des lavages avec de l'eau bouillante, de l'acide acétique concentré et bouillant, de l'eau bouillante, de l'alcool bouillant, et enfin avec de l'éther.

La potasse et l'eau bouillante enlèvent une matière particulière analogue à l'amidon et de l'albumine, dont l'acide acétique extrait ce qui en reste ; l'alcool et l'éther dissolvent de la graisse.

La poudre ainsi purifiée a été séchée entre 140° et 150°. Elle laissait ensuite 1 p. 100 de cendre, et d'après l'analyse avec l'oxyde cuivrique, elle renfermait, abstraction faite de la cendre, C = 75,12 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	42,971	24	43,287
Hydrogène . .	6,298	42	6,292
Oxygène. . .	50,731	21	50,421

(1) Annales des Sciences naturelles, Bot., XI, 21, et XIV, 73.
(2) Scheikundige Onderzoekingen, II, 31.

Les résultats des analyses de la cellulose, par M. *Payen* et par M. *Fromberg*, oscillent très près de ces nombres; et la cellulose qui avait servi pour ces analyses avait été purifiée, d'abord par l'ébullition dans la soude caustique diluée, puis successivement par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, l'alcool et l'éther. On peut donc admettre cette formule avec toute confiance, pour représenter la composition de la cellulose.

Cette espèce d'amidon qu'extrait la potasse a été séparée de cette dernière, en saturant la dissolution avec de l'acide acétique, la mélangeant ensuite avec de l'acétate plombique et de l'ammoniaque, lavant le précipité sur un filtre, le décomposant dans l'eau par l'hydrogène sulfuré et évaporant la dissolution, qui déposait l'amidon à l'état pulvérulent. Soustraction faite de la cendre, il contient :

Carbone.	43,515
Hydrogène.	5,930
Oxygène.	50,555

composition qui ne diffère que très peu de celle de la cellulose.

MM. *Rochleder* (1) et *Heldt* ont examiné le tissu cellulaire de différentes espèces de lichens, qui était insoluble dans les liqueurs dont il vient d'être question ; la moyenne de cinq analyses était : C = 75,854.

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	46,08	36	46,15
Hydrogène. . . .	6,67	62	6,54
Oxygène. . . .	47,25	28	47,31

Moyen de distinguer le fil du coton. — Il paraît, en attendant, que la potasse caustique n'exerce pas la même action sur toutes les matières fibreuses des végétaux. M. *Bottger* (2) a observé que la réaction de la potasse sur le coton et sur la toile de fil est si différente qu'on peut la mettre à profit pour s'assurer si une toile de fil est mélangée ou non avec du coton. Il prescrit de faire bouillir pendant deux minutes 1 pouce carré du tissu, dans lequel on soupçonne un mélange de ce genre, dans une dissolution formée de parties égales d'hydrate potassique et d'eau, de le retirer ensuite et de l'exprimer entre des doubles de papier à filtre ; à la simple inspection, on reconnaît les fils de chanvre ou de lin en ce qu'ils sont jaune foncé, tandis que les fils de coton sont ou incolores ou très faiblement jaunâtres. Il va sans dire qu'on ne peut faire usage de cet essai

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 17.
(2) Ibid., XLVII, 333.

qu'avec de la toile incolore ; mais cette réaction prouve toutefois qu'il existe une différence chimique entre ces deux espèces de fibres.

Liége. — M. *Döpping* (1) a fait dans le laboratoire de M. *Liebig* une recherche sur le liége, qu'il a divisé, d'après la méthode de M. *Payen*, au moyen de l'acide nitrique, en matière destructible (dite incrustante) et en cellulose.

Il réduisait le liége en poudre fine au moyen d'une lime fine, et traitait la poudre successivement par l'éther, l'alcool, l'eau et l'acide chlorhydrique étendu. Après cette opération, il reste une matière grise-rougeâtre, qui constitue le corps désigné par subérine, mais qui contient encore beaucoup de cire de liége, cérine, à en juger de la réaction de l'acide nitrique, et qui n'avait pas été enlevée par l'éther ni par l'alcool. Cette subérine a été analysée et contenait :

Carbone	67,80
Hydrogène	8,70
Nitrogène	2,30
Oxygène	21,20

La matière incrustante renferme donc aussi du nitrogène. Il est à regretter qu'il n'ait pas connu la méthode de M. *v. Baumhauer* et qu'il n'ait pas traité la matière à analyser par une dissolution de potasse concentrée et froide. Du reste, il paraît évident que la matière qui incruste la cellulose élastique du liége est d'une nature différente de celle qui incruste la cellulose d'autres espèces de bois.

Quand on traite la subérine par 8 à 9 p. d'acide nitrique de 1,30 à 1,35 D bouillant, il se forme à la surface du liquide un acide gras, sur lequel je reviendrai à l'occasion de la cire de liége, et une matière blanche floconneuse qui se précipite, qui est la cellulose du liége, sur laquelle l'acide nitrique n'exerce plus d'action. Cette cellulose a été lavée avec de l'eau, puis avec de l'alcool chaud.

Elle est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, dans l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique concentré. L'acide sulfurique concentré la dissout sans changer de couleur. Elle ne fond pas, mais elle est inflammable et brûle avec une flamme lumineuse. Soumise à la distillation sèche, elle donne lieu aux produits ordinaires des corps organiques non nitrogénés. D'après l'analyse, elle contient, C = 75,12 :

Carbone	44,492
Hydrogène	6,250
Oxygène	49,258

Cette composition se rapproche tellement de celle de la cellulose, que

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 286.

nous avons reproduite plus haut, que l'on peut bien en conclure qu'elle aurait présenté une analogie complète si l'on avait traité la subérine par de la potasse caustique. Mais bien que tous les chimistes qui ont examiné la cellulose précédemment aient employé ou la potasse ou la soude pour la purifier, il paraît que M. *Döpping* n'a pas essayé ce moyen ; il n'indique pas même la manière d'être de la cellulose du liége avec les alcalis.

HUILES GRASSES. — PRESSAGE DE L'HUILE DE RICIN. — Le pressage de l'huile de ricin est accompagné d'un grand inconvénient, qui consiste en ce que la masse obstrue les pores de la toile qui la contient, ou même en ce qu'elle pénètre à travers avec l'huile. M. *Landerer* (1) recommande, pour obvier à cet inconvénient, de mélanger les graines écrasées et prêtes à être pressées, avec un volume égal de sciure de bois ou de son, qui facilitent beaucoup le pressage. Pour retirer l'huile complétement, il faut ensuite diviser le tourteau et le presser une seconde fois.

CIRE — M. *Lévy* (2) a analysé la cire, et l'a trouvée composée de (C = 75) :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . .	80,20	68	80,31
Hydrogène. .	13,44	136	13,38
Oxygène. . .	6,36	4	6,40

Ces résultats s'accordent très bien avec ceux de M. *Ettling*, et avec ceux de MM. *Hess, Marchand et Van der Vliet*, qui ont été mentionnés dans le Rapport 1839, p. 454, éd. s., et qui n'en diffèrent que parce qu'on s'est servi, dans les calculs, d'un poids atomique trop élevé pour le carbone.

M. *Lévy* a confirmé le fait signalé par M. *Ettling*, et soutenu par M. *Hess*, que la céraïne et la myricine sont isomères, et qu'elles ont la même composition que la cire, qui est un mélange de ces deux corps.

M. *Lévy* a trouvé en outre que, lorsqu'on fond de la cire avec de la chaux potassée, elle dégage de l'hydrogène, et donne lieu à du stéarate potassique. Il a dissous la masse dans l'eau, a précipité l'acide stéarique par l'acide chlorhydrique, et l'a analysé. La composition à laquelle il a été conduit, $C^{68} H^{136} O^{7}$, est effectivement celle de l'acide stéarique, d'où il résulte que 1 poids atomique de cire décompose, dans cette réaction, 3 poids atomiques d'eau ; qu'on pourrait obtenir en outre de cette manière de l'acide margarique par la suroxydation de l'acide stéarique aux dépens de l'air, et que la céraïne et la myricine peuvent être des oxydes inférieurs isomères du radical de l'acide margarique = $C^{34} H^{68} O^{2}$.

MM. *Warrington* et *Francis* (3) ont trouvé, au contraire, que le corps

(1) Buchner's Repert. Z. R., XXXIX, 229.
(2) Comptes-rendus, 1843, 3 avril.
(3) Chem. Gazette, n° 16, p. 442.

que l'acide chlorhydrique précipite de la dissolution de la combinaison potassique est entièrement dépourvu des propriétés des acides, que la cassure de ce corps ne présente pas trace de cristallisation, qu'il fond à 74°, et qu'il contient 80,31 de carbone, 13,77 d'hydrogène et 5,99 d'oxygène; qu'il est par conséquent de la cire non altérée. La dissolution de ce corps dans l'alcool bouillant le dépose en flocons cristallins; il se combine avec la potasse et donne lieu à une espèce de savon. Il est possible qu'une différence de température soit seule cause de ces résultats opposés.

Dans le Rapport précédent, p. 194, il a été question des expériences de M. *Ronalds* sur la cire, qui lui a fourni de l'acide succinique comme produit final de la réaction de l'acide nitrique. M. *Gerhardt* (1) a repris ce sujet et a trouvé que la cire, avant de se convertir, en dernier lieu, en acide succinique, produit de l'acide margarique, de l'acide pimélique, de l'acide lipique, de l'acide adipique, de l'acide azoléique et de l'acide œnenthique; il n'a pas obtenu d'acide subérique.

M. *Deschamps* (2) a observé que, lorsqu'on distille presque à siccité 1 p. de cire avec 5 p. d'acide nitrique de 1,38 D et 5 p. d'eau, qu'on lave le résidu dans la cornue avec de l'eau bouillante, pour enlever l'excès d'acide nitrique, qu'on filtre et qu'on évapore à siccité, on peut extraire du résidu (il n'indique pas comment) un acide qui ressemble à l'acide subérique. Si l'on traite la cire avec une plus forte proportion d'acide nitrique, on obtient, selon lui, dans les produits de la distillation, de l'acide butyrique. Il prétend aussi avoir remarqué la formation de butyrate potassique en fondant de la cire avec de l'hydrate potassique.

M. *Léon* (3) a examiné une espèce de cire qui vient de la Chine, et qu'on attribue au *rhus succeduneum*. Elle est blanche, cristalline. et ressemble assez au sperma ceti; elle fond à 82°,5, et supporte, sans entrer en ébullition, la température du mercure bouillant. Soumise à la distillation sèche, elle produit un corps blanc qui possède la même composition. Cette cire est peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, mais elle se dissout facilement dans l'huile de naphte distillée. Elle se saponifie quand on la fait bouillir avec de l'hydrate potassique; mais, ainsi que la cire, elle ne produit pas de glycérine. Elle est composée de $C^{72}H^{144}O^4$. Fondue avec de la chaux potassée, elle dégage de l'hydrogène, et produit un acide qui se combine avec la potasse, qui est composé de $C^{72}H^{144}O^7$, et qui fond à 80°. Par la distillation avec l'acide nitrique, elle donne lieu aux mêmes produits que la cire ordinaire, et produit en outre un acide qui ressemble à l'acide butyrique.

(1) Comptes-rendus, 1843, 24 avril.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 205.
(3) Comptes-rendus, 1843, 30 octobre.

CÉRINE. — M. *Döpping* (1) a fait une recherche sur la cire de liége, la cérine de M. *Chevreul*. Pour l'obtenir, on épuise du liége limé en poudre fine avec de l'alcool fort ou avec de l'éther, qui la déposent, par l'évaporation, en cristaux aciculaires jaunâtres, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. Dans l'eau bouillante, les cristaux se ramollissent, fondent ensemble et tombent au fond. Chauffés à l'air libre, ils s'enflamment et brûlent avec une flamme claire qui répand une odeur qui n'est pas désagréable. Dans la potasse caustique bouillante, ils deviennent bruns, mais ne se dissolvent pas. Quand on sature la potasse par un acide, ce dernier précipite quelques flocons bruns. L'acide sulfurique les dissout en les noircissant ; l'eau en précipite un corps noir-brun. L'acide chlorhydrique bouillant et l'acide sulfurique dilué sont sans action. M. *Döpping* en a fait deux analyses dont l'une, par une erreur de calcul, s'accordait passablement avec l'autre. En les calculant de nouveau, d'après C = 75,12, on a obtenu :

Carbone.	76,725	74,965
Hydrogène. . . .	10,910	10,497
Oxygène.	12,365	14,598

M. *Döpping* ajoute que la forme la plus simple, au moyen de laquelle on peut exprimer cette composition centésimale, est :

$$25\,C,\quad 40\,H,\quad 3\,O.$$

Je ferai observer que cette manière d'exposer le résultat d'une analyse est commode pour un auteur qui veut cacher au lecteur à quel point le calcul s'accorde peu avec l'analyse, parce qu'il peut bien supposer que les lecteurs qui s'interrompent pour soumettre la formule à un nouveau calcul sont en très petit nombre. J'aurais supprimé cette observation, si cette méthode de rédaction n'était pas condamnable à un si haut degré, et la science en souffrirait trop si l'on suivait l'exemple de M. *Döpping*. En mettant sous les yeux la composition centésimale qui correspond à sa formule, savoir :

	at.	calculé.
Carbone.	25	77,351
Hydrogène.	40	10,285
Oxygène.	3	12,364

l'on voit évidemment que le rapport des atomes est inexact.

ACIDE CÉRINIQUE. — Quand on fait bouillir la cérine avec de l'acide nitrique, elle se convertit en un acide gras particulier, qui surnage à la

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 289.

surface, et que M. *Döpping* a appelé *acide cérinique*. Si l'acide nitrique se concentre trop pendant l'opération, il en dissout une petite partie, que l'eau précipite de nouveau.

On obtient le même acide en plus grande abondance en traitant du liége limé en poudre fine par 8 à 9 fois son poids d'acide nitrique, de 1,3 à 1,35 D. L'action est très vive au premier instant; mais il faut la soutenir ensuite par le feu, jusqu'à ce que le liége soit converti en cellulose insoluble qui se rassemble au fond, en acide cérinique qui surnage à la surface et en acide subérique qui est dissous dans la liqueur. Quand la liqueur est refroidie, on retire l'acide cérinique figé; on enlève l'acide nitrique par des lavages à l'eau bouillante, on le dissout dans l'alcool, on filtre, et après l'évaporation, on l'obtient sous forme d'une masse cireuse qui se ramollit à la chaleur, et qui fond au-dessous de 100°. A l'approche d'un corps enflammé, il s'allume et brûle avec flamme; la distillation sèche le décompose, ainsi que l'acide sulfurique concentré; mais l'acide nitrique et l'acique chorhydrique sont sans action. Il se dissout dans les alcalis, et produit des combinaisons insolubles avec les terres et les oxydes métalliques. D'après l'analyse, il renferme :

	trouvé.		at.	calculé.
Carbone . .	64,49	64,166	42	64,661
Hydrogène. .	8,88	8,848	68	8,696
Oxygène . .	26,63	26,986	13	26,643

$= C^{42} H^{66} O^{12} + \dot{H}$.

L'acétate plombique produit un précipité dans une dissolution alcoolique d'acide cérinique. Le sel séché à 100° contient 19,21 p. 100 d'oxyde plombique, et a conduit, à rigueur, par la combustion, à la formule $\dot{P}b + C^{14} H^{22} O^{4}$.

Quand on précipite le cérinate ammonique par l'acétate plombique, on obtient un autre sel qui renferme 46,28 p. 100 d'oxyde plombique, et qui est composé de $\dot{P}b^{3} + C^{14} H^{22} O^{4}$. En comparant ce résultat avec l'acide hydraté, l'on voit que ce dernier contient 3 at. d'acide sur 1 at. d'eau. M. *Döpping* en conclut que le véritable poids atomique de l'acide doit être 3 fois $C^{14} H^{22} O^{4} = C^{42} H^{66} O^{12}$, et que l'acide est un acide tribasique, qui, dans le sel basique, sature 9 at. de base. Cette conclusion est parfaitement en harmonie avec les idées de l'école de Giessen, où l'on multiplie les poids atomiques des acides pour en faire des acides polybasiques.

LAIT DE FICUS GALLACTOFERA, RENFERMANT DE LA CIRE. M. *Semmola* (1) a examiné le suc laiteux qui s'écoule d'incisions faites dans le

(1) Operé minore di Giov. Semmola. Napoli, 1841.

ficus galactofera. Il est blanc, plus pesant que l'eau, a une faible odeur aromatique et une saveur analogue à celle du lait, mais qui laisse un arrière-goût amer et piquant; il rend l'eau laiteuse, et donne lieu en même temps à un coagulum. A l'air, il perd peu à peu sa couleur blanche et finit par se cailler. Séché en couche mince, il laisse une pellicule brunâtre et demi-transparente. D'après l'analyse, il contient :

Cire	16
Albumine	10
Gomme	5
Sel magnésique	8
Huile volatile	1
Eau	60
	100

La magnésie y est combinée avec un acide organique qui n'a pas été examiné; elle constitue l'élément principal de la cendre du lait desséché, qui ne contient ni potasse ni chaux.

BLANCHIMENT DES HUILES ET DES GRAISSES. — M. *Watson* (1) a pris une patente pour une méthode au moyen de laquelle il décolore les huiles, la cire et la graisse. Il mélange ces matières à l'état fondu avec du caméléon minéral (manganate potassique impur) réduit en poudre, et ajoute ensuite de l'acide sulfurique suffisamment dilué pour qu'il n'attaque pas l'huile. Quand il ne s'agit pas d'atteindre une blancheur parfaite, il fait digérer la graisse à 70° avec du manganèse réduit en poudre fine, agite continuellement pendant quelques heures, et décante la graisse après la clarification par le repos. Il emploie aussi, dans ce but, du manganèse et de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, et agite le mélange jusqu'à ce que la graisse soit décolorée.

GLYCÉRINE. — Dans le Rapport précédent, p. 231, j'ai dit que M. *De Jongh* avait observé que la glycérine absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en un corps qui est précipité par le sous-acétate plombique. M. *Dœbereiner* (2) a publié quelques détails sur ce sujet. L'oxydation de la glycérine est beaucoup accélérée quand on mélange cette dernière avec du noir de platine, comme il a été dit p. 255, à l'égard du sucre de canne, et qu'on l'expose au gaz oxygène. On introduit dans ce but, sur du mercure, un mélange de 1 partie de glycérine, privée d'eau autant que possible, et de 6 à 8 parties de noir de platine. Au commencement, le mélange s'échauffe, absorbe rapidement le gaz pendant les deux premières heures, et au bout de 6 à 8 heures, si l'oxygène était en quantité suffisante, la gly-

(1) Chem. Gazette, n° 10, p. 279.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 498; XXIX, 451.

cérine est en entier convertie en un acide particulier, qu'on peut extraire du platine au moyen de l'eau. Si l'acide reste plusieurs jours en contact avec le platine et l'oxygène, l'oxydation continue, et il se convertit en acide carbonique et en eau. Cet acide, d'après l'indication de M. *Dœbereiner*, forme, après l'évaporation de la dissolution, un sirop acide et âcre qui se dissout dans l'alcool, et qui, sous l'influence de la chaleur, réduit les sels argentiques et mercureux. Il compare la manière d'être de la glycérine avec celle des alcools; de même que l'esprit de bois produit, par l'oxydation sous l'influence du platine, de l'acide formique, et l'esprit de vin de l'acide acétique, la glycérine donne lieu, dans les mêmes circonstances, à un acide particulier qui, selon lui, résulte de ce que 1 at. de glycérine $C^6 H^{14} O^5 + \dot{H}$ donne naissance à 3 at. d'eau, et se convertit en $C^6 H^6 O^5 + \dot{H}$. Cette formule représente, en attendant, la composition de l'acide pyruvique. L'acide que produit l'acroléine est au contraire $C^6 H^6 O^3 + \dot{H}$.

HUILES VOLATILES. — HUILE DE BOURGEONS DE SAPIN. — Tout le monde connaît l'odeur agréable qui règne au printemps dans les forêts de sapins, odeur très différente de celle de la térébenthine, qu'on obtient par la distillation de la résine. M. *Wöhler* (1) a fait distiller avec de l'eau une certaine quantité d'extrémités de branches de sapins, privées de leurs feuilles préalablement, et a obtenu une huile incolore qui en avait l'odeur, et qui entrait en ébullition à 167°. Exposée à l'air, elle se convertit rapidement en un vernis résineux clair; elle ne s'altère pas par la distillation sur une lessive de potasse d'une concentration moyenne; mais en la distillant sur de l'hydrate potassique fondu, qui en sépare une petite quantité de résine, elle prend tout-à-fait l'odeur de l'essence de térébenthine.

On a analysé une portion de cette huile, qui avait subi une seconde distillation, et qui a donné :

Carbone.	87,40
Hydrogène.	11,77
Oxygène.	0,83

Il est donc évident que cette huile est un mélange d'une huile non oxygénée avec une faible quantité d'une huile oxygénée. Le potassium qu'on plonge dans cette huile dégage pendant quelques minutes de l'hydrogène, forme une masse brun clair et gélatineuse; l'huile devient brune, et quand la réaction cesse, le potassium surnage à la surface et conserve l'éclat métallique. En décantant l'huile et la soumettant à une nouvelle distillation, on obtient une huile incolore, très fluide et très réfringente, ayant

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 237.

une odeur fort agréable qui rappelle à la fois le citron et l'orange. La densité en est 0,856 à 20°, et le point d'ébullition 167°, comme auparavant. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique, et paraît ne pas donner lieu à une combinaison solide. Elle est isomérique avec l'essence de térébenthine et l'essence de cèdre.

HYDRATE DE TÉRÉBENTHINE. — Dans le Rapport 1841, p. 151, j'ai mentionné les expériences de M. *Wiggers*, avec l'acide nitrique, l'essence de térébenthine et l'alcool, dont le but était de produire la combinaison cristallisée, connue sous le nom d'hydrate de térébenthine, qu'il a trouvée composée de C^{10} H^{20} O^2.

M. *Deville* (1) a répété les expériences de M. *Wiggers* (Comp. Rapp. 1842, p. 171), non seulement avec l'essence de térébenthine, mais avec les essences de cèdre et de bergamote, et a trouvé le même corps. Les cristaux qui se sont déposés dans la liqueur étaient composés de C^{10} H^{22} O^3 (M. *Deville* double le nombre des atomes); mais soumis à la distillation sèche, ils ont perdu 1 at. d'eau à une certaine température, et le sublimé qui s'est formé ensuite possédait la même composition signalée par M. *Wiggers*, C^{10} H^{20} O^2. On a donc toute raison de considérer les cristaux obtenus par voie humide comme étant composés de C^{10} H^{20} O^2 $+ \dot{H}$; et l'eau qu'ils contiennent donne le moyen d'en connaître le poids atomique.

L'acide chlorhydrique chasse de l'eau de tous ces corps cristallisés, quelle que soit l'huile qui ait servi à leur préparation, et se combine avec le résidu, pour former le camphre artificiel $= C^{10}$ H^{18} Cl, qui est identique pour tous, et qui, sous l'influence du potassium, donne pour tous les trois la même huile que M. *Deville* prétend être de l'essence de cèdre. Il pourrait bien se faire que cette huile fût la même que celle que M. *Wöhler* a décrite (Voy. plus haut), et qui avait une odeur de citron et d'orange.

ESSENCE DE CÈDRE. — M. *Walter* (2) a fait de nouvelles analyses de l'essence du cèdre de Virginie, *juniperus virginiana* (Rapport 1842, p. 168). Cette fois-ci, il a trouvé que l'huile cristallisée est composée de :

	trouvé	at.	calculé.
Carbone. . . .	87,0	32	81,3
Hydrogène. . .	11,8	56	11,8
Oxygène. . .	7,2	2	6,9

c'est-à-dire qu'elle contient 4 at. d'hydrogène de plus qu'il n'en avait trouvé précédemment.

(1) L'Institut, n° 481, p. 89.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 354.

Dans l'huile distillée sur du potassium, il trouva :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	87,99	32	88,08
Hydrogène . .	11,95	52	11,92

On ne saurait envisager les résultats de ces dernières analyses comme étant plus exacts que ceux des premières. Le cèdre est un genévrier : or on sait que l'huile volatile que produit ce genre de plantes est isomère avec l'essence de térébenthine, dont la formule fondamentale est $C^5 H^8$ = 88,271 de carbone et 11,732 d'hydrogène, composition qui est très rapprochée du résultat obtenu par M. *Walter*.

Il a cherché à démontrer l'exactitude de sa formule, par la détermination de la densité de la vapeur de cette essence. Pour l'essence cristallisée, il a trouvé 8,27, par le calcul 8,4, et pour l'essence liquide 7,64, d'après le calcul 7,9. La différence de ce résultat est trop considérable pour permettre d'en conclure la présence d'un équivalent d'hydrogène de plus ou de moins ; toutefois il se rapproche de 1 ½ fois la densité de la vapeur de l'essence de térébenthine.

ESSENCE DE LA RACINE DE GALANGA MINOR. — M. *Vogel* (1) a examiné l'huile volatile de la racine de *galanga minor ;* deux analyses ont donné les résultats suivants :

Carbone. . . .	74,923	74,881
Hydrogène. . . .	11,557	11,548
Oxygène. . . .	13,520	13,571

Il croit pouvoir en déduire la formule $C^{10} H^{18} O$, qui est celle de l'essence de cajeput, d'après MM. *Blanchet* et *Sell*.

L'huile qu'on obtient par la distillation de la racine est accompagnée d'une petite quantité de carbonate ammonique.

ESSENCE DE THUJA. — M. *Schweitzer* (2) a publié un travail sur l'essence de *thuja occidentalis*. Cette essence est incolore ; elle a l'odeur du thuja, une saveur mordicante ; elle jaunit à l'air ; elle est plus légère que l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Elle ne s'altère pas quand on la distille sur de l'acide phosphorique ; mais l'acide sulfurique la résinifie sur-le-champ, ainsi que le potassium, qui produit, en outre, un dégagement de gaz : elle est composée de plusieurs huiles qui renferment toutes de l'oxygène. La majeure partie de l'essence distille entre 190° et 197°. Deux analyses ont donné (les détails de l'analyse n'ont pas été indiqués) :

…r's Repert. Z. R., XXXIII, 32.
… pr. Chemie, XXX, 376.

Carbone.	77,99	77,25
Hydrogène. . . .	10,73	11,11
Oxygène	11,28	11,64

On a fractionné le produit de la distillation à partir du moment où la température du liquide bouillant avait dépassé 206°, et l'on a obtenu par l'analyse :

	1	2	3
Carbone. . .	71,00	70,55	76,13
Hydrogène . .	10,61	10,56	10,67
Oxygène. .	18,39	18,69	13,20

L'hydrate potassique noircit et détruit cette huile partiellement. Une huile qui avait été distillée cinq fois de suite sur de nouvelles portions d'hydrate potassique produisit à l'analyse :

Carbone.	78,87
Hydrogène.	10,98
Oxygène.	10,15

La potasse se combine avec une résine, et forme une combinaison rouge-brun insoluble dans l'eau, qui contient de la potasse, mais qui se dissout dans l'eau pure. Les acides en précipitent une résine rouge-brun ; la dissolution alcoolique produit un précipité avec l'acétate plombique ; mais une partie de la résine reste dans la dissolution, et n'en est précipitée que lorsqu'on y verse un mélange d'acétate plombique et d'ammoniaque.

Si l'on sature avec un acide la lessive alcaline, après l'avoir décantée du résinate potassique, elle dépose en petite quantité une huile volatile, que M. *Schweitzer* croit être du carvacrol.

Quand on dissout de l'iode dans l'essence de thuja, elle s'échauffe tellement qu'elle entre facilement en ébullition, et l'on obtient une huile qui passe à la distillation sans entraîner avec elle de l'acide iodhydrique en quantité notable. Cette huile est remplacée plus tard par une autre huile qui est brune et épaisse, et il reste finalement une matière résineuse brune, presque insoluble dans l'alcool, mais dont l'éther extrait une résine exempte d'iode, et laisse un corps noir insoluble.

En redistillant la première huile plusieurs fois de suite sur de l'iode, puis sur de la chaux vive, et enfin sur du potassium, on obtient une huile non oxygénée que M. *Schweitzer* a appelée *thujone.* Elle est inodore, plus légère que l'eau, bout entre 165° et 175°, et a l'odeur de l'essence de térébenthine.

L'huile brune et épaisse qui vient ensuite produit, après une distillation

sur de la chaux vive, une huile jaune et visqueuse qui a peu d'odeur et une saveur douce.

Il ajoute, en outre, que le produit de la réaction de l'iode sur l'essence de thuja est le même corps qui a été décrit par M. *Claus* sous le nom de colophène (Rapp. 1843, pag. 260).

ESSENCE DE CANNELLE BLANCHE. — MM. *Mejer* et *Reiche* (1) ont examiné, sous la direction de M. *Wöhler*, l'essence de cannelle blanche. 10 livres d'écorce ont donné 12 drachmes d'huile, dont une partie se rassemblait au fond de l'eau, qui passait avec elle à la distillation. Cette huile ne s'obtient toutefois qu'en très faible quantité, et seulement après avoir cohobé plusieurs fois l'eau du récipient : elle a une odeur épicée très forte. Les deux huiles ont été soumises ensuite à une nouvelle distillation, après avoir été en contact pendant plusieurs jours, chacune séparément, avec une lessive de potasse concentrée, avec laquelle on les agitait souvent.

L'huile pesante, d'après une analyse qui n'était pas tout-à-fait irréprochable, est composée de :

Carbone.	73,7
Hydrogène.	10,7
Oxygène.	15,6

En distillant cette huile sur la lessive de potasse, il en est resté une petite quantité à moitié résinifiée, surnageant sur la potasse. Après avoir saturé cette dernière par de l'acide sulfurique, la lessive a fourni à la distillation de l'acide eugénique, c'est-à-dire l'huile acide qu'on retire des clous de girofle.

L'huile légère qui constitue la majeure partie du produit de la distillation a l'odeur de l'essence de cajeput ; elle a été soumise à une nouvelle distillation. Le premier produit, dont le point d'ébullition était 180°, était composé de :

Carbone.	75,25
Hydrogène.	11,28
Oxygène.	13,46

Une autre portion obtenue en distillant l'huile lentement dans un bain d'huile à 166°, contenait :

Carbone.	79,12	79,09
Hydrogène.	11,58	11,71
Oxygène.	9,30	9,20

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 234.

L'huile qui passait vers la fin de la distillation avait encore l'odeur de l'essence de cajeput; la pesanteur spécifique en était 0,941, et le point d'ébullition 245°. Elle contenait :

Carbone.	80,56	80,52
Hydrogène.	11,66	10,88
Oxygène.	8,78	8,60

M. *Wöhler* conclut, de ces résultats, que l'essence de cannelle blanche est un mélange d'acide eugénique, d'essence de cajeput et de deux autres essences oxygénées.

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. — M. *Laurent* (1) a publié très brièvement la suite de ses expériences sur l'essence d'amandes amères. Il a soumis à la distillation sèche le corps $C^{14} H^{12} S^2$, qui a été décrit dans le Rapport 1842, p. 186, et que j'ai appelé sulfure picramylique. Outre plusieurs autres produits de distillation, il a obtenu à l'état isolé le radical de l'essence d'amandes amères, le picramyle. Il a reconnu qu'il était réellement le radical ; et de l'essence d'amandes amères et du sulfure picramylique, et l'a désigné par *stilbène*, ignorant les idées que j'avais émises sur ces composés et la dénomination que j'avais proposée.

Je me crois autorisé à conserver le nom que j'ai proposé, attendu qu'on a commencé à faire dériver les noms de plusieurs autres substances organiques de στιλϐω, je brille.

Le picramyle $= C^{14} H^{12} = Pk$, cristallise en tables rhomboïdales, qui ont une grande analogie avec la naphtaline.

Il se combine avec le chlore, et forme une combinaison, Pk Ɠl, cristallisable. Sous l'influence de la potasse, elle se convertit en un corps qui possède une composition différente $= C^{28} H^{22} +$ Ɠl, et qui est liquide. La potasse lui enlève un équivalent d'hydrogène, et le potassium lui soustrait un équivalent de chlore.

La tendance du picramyle, de donner lieu à des modifications isomères, se présente encore ici. La combinaison précédente, Pk Ɠl, peut être obtenue dans une forme cristalline toute différente, et quand on la décompose par la potasse, elle produit le corps $C^{28} H^{22} +$ Ɠl à l'état cristallisé.

M. *Laurent* a aussi produit de nouvelles combinaisons de picramyle et d'oxygène, et d'autres formées de ces dernières et d'acide nitrique, sur lesquelles j'espère pouvoir revenir plus tard, quand il aura publié ses expériences plus en détail. Il est évident que ces recherches peuvent devenir d'une grande importance théorique.

EAU DE LAURIER-CERISE. — M. *Buchner* maj. (2) a prouvé que l'eau de

(1) Comptes-rendus, 17 avril 1843, p. 856.
(2) Buchner's Repert. Z. R., XXXIII, 32.

laurier-cerise, qu'on prépare au moyen de feuilles qui ont crû dans des climats plus chauds ou en Allemagne pendant des étés chauds, contient plus d'essence d'amandes amères et moins d'acide cyanhydrique que celle qu'on obtient au moyen de feuilles qui ont crû dans des climats plus froids ou pendant des étés froids. Les jeunes feuilles produisent plus d'acide cyanhydrique que les vieilles, dans le rapport de 87:17. Si, après avoir cueilli les feuilles, on les garde quelque temps avant de les distiller, elles donnent moins d'acide cyanhydrique. L'écorce de jeunes branches de 2 à 3 ans produit aussi de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique, mais $\frac{1}{4}$ de moins que le même poids de feuilles ; plus l'écorce est vieille, moins elle en produit. A cette occasion, il attire l'attention sur l'avantage qu'il y aurait à abandonner un remède héroïque, qui, selon les circonstances, peut être très différent, d'autant plus qu'on en possède d'autres qui peuvent offrir constamment la même composition. De toutes façons, il est nécessaire de le soumettre, avant de l'employer, au même essai qu'on fait subir à l'acide cyanhydrique.

ESSENCE DE RAIFORT. — M. *Hubatka* (1) a examiné l'essence de raifort sous la direction de M. *Redtenbacher;* il a trouvé qu'on ne peut pas la distiller dans un alambic en cuivre, parce que ce dernier se sulfure ; en conséquence, il a distillé du raifort réduit en petits morceaux avec les $\frac{2}{3}$ de son poids d'eau, dans une cornue munie d'un récipient tubulé qui communiquait avec plusieurs flacons de Woulf successifs et fortement refroidis. L'huile jaune qui passe à la distillation. et qui se rassemble au fond de l'eau qui l'entraîne, a été redistillée avec 4 fois son poids d'eau, puis séchée sur du chlore calcique : 100 livres de raifort ont produit 5 à 7 drachmes d'essence. L'huile pure est incolore ou à peine jaunâtre, et jaunit à la longue. La pesanteur spécifique en est 1,01 ; la température n'a pas été indiquée. Toutes ses propriétés coïncident avec celles de l'huile de moutarde, et sa composition étant la même, il paraît évident qu'elle est identique avec elle. D'après l'analyse, elle est composée de C = 75,853 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	48,41	8	48,60
Hydrogène. . . .	5,26	10	5,00
Nitrogène } . . .	46,33	2	14,18
Soufre. . }		2	32,22

= $C^8 H^{10} N^2 S^2$; formule qui est aussi celle de l'huile de moutarde. Avec l'ammoniaque elle donne lieu à la même combinaison que l'essence de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 153.

moutarde; pour plus de sûreté, elle a été analysée, et a conduit à la formule $C^8 H^{10} N^2 S^2 + NH^3$.

COMBINAISON DE CAMPHRE ET DE BROME.—M. *Laurent* (1) a trouvé que le camphre se dissout dans le brome, et produit, au bout de quelques minutes, une combinaison rouge-grenat qui se dépose en cristaux prismatiques à base rectangulaire ou rhomboïdale. On n'obtient pas toujours cette combinaison à l'état cristallisé ; la cause n'en est pas connue, mais il est probable que cela tient à la présence d'eau dans le brome, car l'eau décompose les cristaux. Exposés à l'air, ils commencent par se liquéfier, puis ils dégagent du brome, et laissent un résidu de camphre. Quand on les arrose avec de l'eau, ils se dissolvent au premier instant, et donnent une dissolution rouge, mais le camphre se sépare au bout de peu de temps. La même chose arrive avec une dissolution de potasse ; les cristaux se liquéfient d'abord, et quand on agite, le camphre se sépare. Quand on les chauffe dans un appareil distillatoire, le brome s'échappe et laisse le camphre. Ces cristaux contiennent 1 at. de camphre et 2 équivalents de brome $= C^{28} H^{32} O^2 + 2 Br$, ou 49,4 de camphre et 50,6 de brome.

ESSENCE DE GAULTHERIA PROCUMBENS. — Dans le commerce de parfumerie, on trouve depuis quelques années une essence d'une odeur agréable, qui rappelle celle de la reine des prés, et qui provient d'un buisson appelé *gaultheria procumbens* (Vintergreen, Palommier), appartenant à la famille des éricinées, originaire d'Amérique, et qui se trouve plus particulièrement dans l'Amérique méridionale. Un chimiste américain, M. *Proctier* (2) a fait des expériences très intéressantes sur cette essence, et y a découvert de l'acide spirylique ($C^{14} H^{10} O^5$). La pesanteur spécifique de cette essence est 1,173 ; elle bout à 211° ; elle ne se dissout pas dans l'eau, mais celle-ci en acquiert l'odeur et la saveur ; l'alcool et l'éther la dissolvent en toutes proportions. Avec l'ammoniaque, elle produit une combinaison cristallisable, analogue aux combinaisons que forme l'ammoniaque avec quelques éthers. Il a examiné en outre les combinaisons qu'elle forme avec d'autres bases salifiables, avec des corps halogènes et avec l'acide nitrique. Bien que ses expériences paraissent avoir été exécutées avec soin, et qu'elles aient conduit à différentes circonstances dignes d'intérêt, je n'en rendrai pas compte ici, parce que la clef de l'énigme qu'elles semblent renfermer a été trouvée.

M. *Cahours* (3) a trouvé, en effet, que cette essence est du spirylate méthylique ou un éther méthylique engendré par la nature. D'après l'analyse de M. *Cahours*, elle est composée de C = 75,0 :

(1) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 333.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 275.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 66.

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	63,13	16	63,15
Hydrogène . . .	5,38	16	5,26
Oxygène. . . .	31,49	6	31,56

$= C^2 H^6 O + C^{14} H^{10} O^5$. Mais M. *Cahours* ne s'est pas borné à montrer que la composition de cette essence coïncide parfaitement avec celle de l'éther en question ; il l'a reproduite en distillant de l'acide spirylique avec de l'esprit de bois et de l'acide sulfurique, et a, de cette manière, démontré leur identité, et par l'analyse et par la synthèse.

Maintenant, il ne reste plus qu'à étudier les propriétés chimiques de cet éther, et c'est ce qui l'occupe dans ce moment.

Il a indiqué sommairement que cet éther se combine avec les alcalis et avec les terres alcalines, et produit des sels particuliers, que M. *Proctier* a étudiés de son côté, d'où les acides le précipitent sans altération ; mais que, lorsqu'on le distille avec une dissolution de potasse concentrée, l'oxyde méthylique se sépare du sel et se convertit en esprit de bois qui passe à la distillation avec l'eau, tandis que la dissolution contient du spirylate potassique. Il a séparé cet acide par l'acide chlorhydrique, l'a étudié et analysé, et a trouvé qu'il coïncidait, sous tous les rapports, avec l'acide spirylique hydraté $= C^{14} H^{10} O^5 + \dot{H}$.

L'essence forme avec le chlore, le brome et le cyanogène des combinaisons particulières, que M. *Proctier* a aussi préparées, et avec l'acide nitrique elle produit, suivant le degré de concentration de ce dernier, de l'acide nitro-indigotique ou de l'acide nitropicrique.

Dans une note postérieure (1), il a signalé que l'essence de *gaultheria procumbens* renferme en petite quantité une huile non oxygénée, poivrée, qui a la même composition que l'essence de térébenthine, et qui bout à 160°. Il a annoncé en outre que le spirylate méthylique est isomère avec l'acide anisique anhydre (Rapp. 1841, p. 159).

Dans le rapport suivant, j'aurai l'occasion d'en parler.

DÉCOUVRIR LA PRÉSENCE DE L'ALCOOL DANS LES ESSENCES. — M. *Richer* (2) a fait connaître un nouveau moyen de découvrir la présence de l'alcool dans les essences, qu'on peut ajouter à celui qui a été mentionné dans le Rapport précédent, p. 234. Ce moyen consiste à mélanger quelques gouttes de l'essence à essayer avec une huile grasse transparente, et d'agiter. Si l'essence était pure, le mélange reste clair ; si elle renferme de l'alcool, il se trouble.

(1) Comptes-rendus, 26 décembre 1843.
(2) Jahrb. für pr. Pharm., VII, 90.

Résines. — **Résine de dammara australis.** — M. *R. D. Thomson* (1) a examiné une résine de *dammara australis* de la Nouvelle-Zélande. Elle se présente en morceaux de la grosseur du poing, de la couleur de l'ambre jaune pâle, et qui fondent facilement en répandant l'odeur résineuse ordinaire. Elle a donné à l'analyse, C = 75,0 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.. . . .	75,46	40	75,23
Hydrogène. . . .	9,76	62	9,73
Oxygène. . . .	14,78	6	15,04

Elle est composée de deux résines, dont l'une se dissout dans l'alcool, rougit le tournesol, se combine avec les alcalis et est soluble dans l'ammoniaque. Il l'appelle acide dammarique, dont la composition est représentée par $C^{40} H^{60} O^{7} + \dot{H}$. La dissolution alcoolique de cet acide a produit, avec une dissolution ammoniacale d'oxyde argentique, un sel argentique insoluble qui contenait 14,6 à 14,75 p. 100 d'oxyde argentique et qu'il représente par $\dot{A}g + 2\ C^{40} H^{60} O^{7}$. Il a analysé ce sel par la combustion ; mais les nombres qu'il a trouvés s'écartent par trop du résultat calculé de la formule.

Il appelle l'autre résine *dammarane ;* celle-ci est blanche et se dissout dans l'alcool anhydre et dans l'essence de térébenthine. D'après l'analyse, elle a la même composition que le mélange des deux résines = $C^{40} H^{62} O^{6}$.

Quand on soumet le mélange des deux résines à la distillation sèche, il donne naissance à 3 at. d'eau et à $C^{40} H^{56} O^{3}$. Ce dernier corps est une huile jaune d'ambre qu'il a appelée *dammarole.*

Quand on distille la résine à une douce chaleur avec 6 fois son poids de chaux vive, elle se convertit aussi en une huile jaune d'ambre qui est composée de $C^{38} H^{60} O$, et qui a été désignée par *dammaron.* Ce travail n'inspire pas, du reste, une grande confiance.

Benjoin. — M. *Kopp* (2) a fait une recherche sur le benjoin. Il l'a analysé d'après la méthode de M. *Unverdorben*, et a obtenu dans deux analyses :

Acide benzoïque.	14,0	14,5
Résine alpha.	52,0	48,0
— bêta.	25,0	28,0
— gamma.	3,0	3,5
Nouvelle résine.	0,8	0,5
Matières étrangères . . .	5,2	5,5

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 351.
(2) L'Institut, n° 517, p. 400.

Le corps désigné par nouvelle résine n'avait pas été observé par M. *Unverdorben*. Cette résine se dépose à la longue dans une dissolution éthérée de la résine alpha et a une couleur rougeâtre.

Le benjoin pur donne à la dissolution sèche du gaz oléfiant, C H, un produit de distillation butyreux, et laisse un résidu de charbon. Ce corps butyreux est composé d'acide butyrique, d'oxyde phénique (Rapport 1842, p. 295), et d'un peu d'eau. L'eau en extrait l'oxyde phénique et laisse l'acide benzoïque. M. *Kopp* prétend qu'on peut représenter la composition du benjoin par la formule $C^{80} H^{88} O^{16}$, et que par la distillation il se convertit en :

3 at. d'acide benzoïque hydraté	=	42 C + 36 H + 12 O
1 at. d'oxyde phénique. . . .	=	12 C + 12 H + 2 O
2 at. d'eau.	=	4 H + 2 O
18 at. de gaz oléfiant. . . .	=	18 C + 36 H
8 at. de carbone.	=	8 C
	=	80 C + 88 H + 16 O

Ce calcul ne peut cependant point être exact ; car il suppose qu'en chauffant le benjoin dans l'appareil de sublimation, on obtiendrait plus de la moitié de son poids d'acide benzoïque sublimé. En outre, il ne peut pas exister une formule qui exprime la composition d'une substance qui est formée d'un mélange d'autant de corps différents. M. *Schrötter* (1), par exemple, a trouvé que les éléments du benjoin s'y trouvent dans le rapport exprimé par $C^{76} H^{88} O^{16}$; d'après cela, il contiendrait 4 at. de carbone de moins.

Comparez, pour plus de détails à cet égard, les expériences de M. *Cahours* sur la distillation du benjoin, Rapport 1840, p. 310.

Quand on traite le benjoin dans un appareil distillatoire par l'acide nitrique, on obtient de l'essence d'amandes amères, de l'acide cyanhydrique et un peu d'acide benzoïque, et dans la cornue il reste un mélange d'acide nitropicrique et d'un nouvel acide que M. *Kopp* a appelé *acide benzorésique*. On dissout ces deux acides dans du carbonate potassique ; on sépare le nitropicrate potassique par la cristallisation, et l'on précipite l'acide benzorésique de l'eau-mère par l'acide chlorhydrique. Il se présente sous la forme d'une poudre amorphe jaune blanchâtre ayant une saveur mordicante faiblement acide. Il fond à 120°, se sublime à une température supérieure en éprouvant une décomposition partielle, et donne des lames cristallines blanches et brillantes. Il est inflammable et brûle avec une flamme rouge fuligineuse. Il est très peu soluble dans l'eau, et très soluble

(1) Pogg. Ann., LIX, 71.

dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer, ainsi que l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique ; l'eau le précipite presque entièrement de ces dissolutions. Les sels qu'il forme avec les alcalis sont jaunes ; le sel potassique peut être obtenu en écailles cristallines, mais les autres ne cristallisent pas. Le benzorésate potassique produit des précipités avec les terres et les oxydes métalliques.

Résine de gaïac. — M. *Jahn* (1) a analysé la résine de gaïac et l'a trouvée composée de :

Résine de baume particulière, soluble dans l'éther et dans l'ammoniaque.	18,7
Résine de baume particulière, soluble dans l'éther, mais non dans l'ammoniaque.	58,3
Résine, soluble dans l'ammoniaque, et insoluble dans l'éther.	11,3
Matières étrangères.	11,7
	100,0

On ne retrouve pas ici les deux résines qui, selon *Unverdörben*, constituent la résine de gaïac. M. *Jahn* a fait une foule d'expériences avec ces résines ; mais je dois renvoyer au mémoire pour les détails, car il n'est pas possible d'en faire un extrait intelligible. M. *Unverdorben* a montré que la résine bêta de gaïac a une grande tendance à se suroxyder aux dépens de l'air et à produire des résines bleues, vertes, violettes et brunes, qu'il a aussi étudiées. Il paraît que les résines que M. *Jahn* a obtenues et décrites, sont des mélanges des résines alpha et bêta avec les modifications qui résultent de l'influence de l'air. Rien n'est plus probable du reste que la résine de gaïac, sous l'influence prolongée de l'air se convertisse en un mélange formé de ces produits d'oxydation.

M. *Schacht* (2) a fait un grand nombre d'expériences sur la couleur bleue que produit la teinture de gaïac, sous l'influence de matières organiques et inorganiques, qui confirment, en général, ce qu'on savait auparavant à cet égard. Ses expériences prouvent, selon lui, que le corps qui, dans les dissolutions organiques, communique la couleur bleue à la teinture de gaïac est la gélatine végétale, et que cette gélatine perd la propriété de produire cette couleur bleue quand on la fait bouillir préalablement avec de l'alcool, de l'amidon ou du blanc d'œuf.

Il n'est pas facile de se rendre compte de l'influence qu'exercent les matières organiques dans la production de cette coloration. Quant aux corps inorganiques oxydants, on sait que la résine devient bleue en vertu

(1) Archiv. der Pharm., XXXIII, 268-277.
(2) Ib., XXXV, 3.

d'une absorption d'oxygène et qu'elle perd cette couleur sous l'influence de corps réductifs. Mais l'on ne comprend pas comment la résine pourrait enlever de l'oxygène à la gélatine végétale, sans la convertir en un autre corps. Il ne reste, ainsi en dernier ressort, qu'à avoir recours à une influence catalytique qui accélérerait l'action oxydante de l'air, ou peut-être encore à la propriété de la dissolution aqueuse de certaines substances organiques d'absorber de l'air qui se charge d'une plus forte proportion d'oxygène. Mais cette circonstance serait encore insuffisante, sans le concours de l'influence catalytique, pour expliquer le phénomène, car la grande quantité d'air contenue dans l'alcool suffirait pour communiquer la couleur bleue à la résine.

A l'occasion des produits de la distillation sèche, j'aurai à rendre compte de ceux de la résine de gaïac et de ceux du sang-dragon.

MASOPINE, NOUVELLE RÉSINE — M. *Genth* (1) a examiné et décrit une nouvelle résine qu'il a appelée *masopine*. Il paraît qu'elle suinte d'un arbre très répandu dans le Mexique, que les indigènes appellent dschilté; les Mexicaines la mâchent. C'est de cet emploi que lui vient son nom, qui dérive de μασατειν, mâcher, et ὀπός, suc végétal. La matière qui a été examinée formait un cylindre de 9'' de longueur et de 4'' de largeur, fendillé, bulleux, se ramollissant entre les doigts, devenant luisant par le frottement, insipide et ayant l'odeur de vieux fromage.

L'eau lui enlève par l'ébullition l'odeur de fromage et devient jaune. Après l'ébullition, elle forme une masse molle, élastique, à peu près, comme le caoutchouc. Cette résine était en effet un mélange de caoutchouc et de masopine qu'on pouvait enlever au moyen de l'alcool anhydre.

On peut précipiter la masopine de la dissolution alcoolique, sous la forme d'une poudre blanche, légère, inodore, insipide, s'attachant aux doigts, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther.

Quand on la précipite d'une dissolution alcoolique saturée et bouillante, elle forme des flocons cristallins; l'éther la dépose par l'évaporation spontanée en houppes d'aiguilles entrelacées et soyeuses. Les cristaux fondent à 155° en répandant une odeur agréable, et se prennent par le refroidissement en masse transparente jaune de vin, qui fond ensuite entre 60° et 70°. La poudre en est blanche.

D'après l'analyse, elle est composée de C = 750 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	83,53	22	83,69
Hydrogène.	11,45	36	11,28
Oxygène.	5,02	1	5,02

A la distillation sèche elle donne une huile empyreumatique acide, brune

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 124.

et visqueuse, dont l'eau, mélangée avec de l'ammoniaque, extrait un acide par l'ébullition.

En saturant la liqueur par l'acide chlorhydrique, l'acide s'en sépare en lames nacrées, analogues à l'acide borique. Cet acide se combine avec la chaux, et si l'on mélange la dissolution de ce sel avec de l'acide chlorhydrique, l'acide cristallise en aiguilles minces et d'une blancheur éblouissante. Le sel argentique, obtenu en précipitant une dissolution de l'acide par une dissolution de nitrate argentique mélangée avec de l'ammoniaque, est d'un blanc pur ; il ne noircit pas très rapidement à la lumière, mais immédiatement sous l'influence de l'ébullition. Quand on le brûle, il répand une odeur de cannelle, et renferme 54,51 p. 100 d'acide, et 45,49 p. 100 d'oxyde argentique ; d'après cela, le poids atomique serait 1743. On n'avait pas assez de matière pour l'analyse élémentaire.

L'huile a été redistillée sur de l'hydrate calcique ; elle est devenue fluide, jaune de vin et répandait l'odeur du gingembre. A l'analyse, elle a donné 88,02 de carbone, 11,49 d'hydrogène et 0,49 de perte.

Quand on traite la masopine par l'acide nitrique, elle donne naissance à un acide particulier, qui, après l'évaporation de l'acide nitrique, forme une masse visqueuse, analogue au sucre fondu et très soluble dans l'eau. Avec les alcalis elle produit des sels solubles qui donnent des précipités floconneux avec les sels métalliques. Le sel argentique contient 45,46 p. 100 d'oxyde argentique, et l'acide combiné avec ce dernier renferme 30,35 de carbone et de 3,37 d'hydrogène.

Le défaut de matière a empêché de rechercher s'il contient du nitrogène ; M. *Genth* en a représenté la composition par $C^{13} H^{16} N^{x} O^{x} + \dot{A}g$.

BAUME DE SOMBUL. — M. *Reinsch* (1) a retiré un corps liquide, analogue à un baume, de *radix sumbul* (*sumbulus*, *sambola*), que l'on attribue à une ombellifère inconnue jusqu'à présent, et qui est probablement originaire de la Perse ou des pays voisins.

On l'obtient en épuisant avec de l'éther la racine réduite en poudre fine, et en distillant l'éther ; il se présente sous la forme d'un corps mou et jaune pâle, qui, surtout quand on l'humecte avec de l'eau, a une odeur parfaitement analogue au musc, ainsi que la racine elle-même. Quand on distille ce corps avec de l'eau, il abandonne une faible quantité d'une huile volatile, qui ne paraît pas être la cause de l'odeur de musc. Si ensuite on décante l'eau, et qu'on continue la distillation, on obtient d'abord une huile jaune, puis une huile verte ; la cornue s'emplit ensuite d'un gaz bleu, et le baume lui-même devient bleu. L'huile qui passe à la distillation dans ce moment est d'un beau bleu, et finalement elle est remplacée par une huile brune et visqueuse.

(1) Jahrb. der Pharm., VI, 297; VII, 79.

L'huile verte a une odeur particulière qui est agréable, et une saveur brûlante analogue à celle de l'essence de cajeput. L'huile bleue se dissout dans l'alcool ; mais elle est insoluble dans l'eau, et ne passe pas à la distillation avec les vapeurs d'eau ; l'ébullition la rend verte. La dissolution alcoolique de cette huile est bleue ; une addition d'acide sulfurique donne à la dissolution une couleur brune verdâtre, et l'eau en précipite une huile verte. Une bande de papier qu'on a plongée dans la dissolution alcoolique répand au bout de quelques jours l'odeur du musc. L'huile prend une couleur vert-olive quand on la mélange avec une lessive de potasse froide, et elle s'y dissout à l'aide de l'ébullition.

Le baume est soluble dans l'alcool ; l'acide sulfurique colore la dissolution en bleu.

Les réactions de l'hydrate potassique concentré sont plus remarquables encore ; quand on a fait bouillir le baume avec de l'hydrate solide, il se dissout à la longue, et dégage une huile volatile en petite quantité. En ajoutant ensuite de l'eau à la distillation, il se forme une masse brune et visqueuse, et une dissolution brune. L'acide sulfurique ajouté en excès sépare de cette dernière une huile brune qui a l'odeur piquante de l'acide acétique, et qui rappelle la créosote. Si l'on distille cette huile avec de l'eau, il passe une eau laiteuse sur laquelle se rassemblent des gouttes d'huile, qui cristallisent soit sur le verre, soit dans la liqueur ; l'eau continue à déposer des aiguilles cristallines, qui acquièrent une longueur de plusieurs lignes. Pour faire passer toute l'huile à la distillation, il faut souvent renouveler l'eau dans la cornue ; cette huile cristallisable est un acide doué d'une odeur aromatique qui rappelle l'acide acétique, surtout à l'état humide ; quand il est sec, l'odeur d'acide acétique est très faible. Quand on le chauffe, il fond, distille comme une huile, mais le produit de la distillation ne tarde pas à cristalliser en aiguilles. Chauffé à l'air, il prend feu, et brûle avec une flamme claire et fuligineuse. Sur la langue, il produit la sensation d'une brûlure, accompagnée d'une saveur acide, analogue à celle de l'acide succinique. Il est très peu soluble dans l'eau, et lui communique une saveur acide agréable ; l'alcool et l'éther le dissolvent très facilement. La dissolution alcoolique prend une belle couleur bleue quand on la mélange avec de l'acide sulfurique. Avec la soude, il forme un sel cristallisable et déliquescent ; le sel ammonique cristallise en aiguilles. M. *Reinsch* a désigné cet acide par *acide sumbulolique*.

Les propriétés que nous venons d'énumérer ont une si grande analogie avec celles de l'acide angélique de M. *Büchner* (Rapp. 1843, pag. 197), et les réactions du sel ammonique avec les sels plombique, argentique et cuivrique, sont tellement identiques avec celles que donne l'angélate ammonique avec ces sels, que ces deux acides ne diffèrent pour ainsi dire que par la propriété du nouvel acide, de cristalliser à la température ordi-

naire de l'air ; la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide angélique n'a pas été examinée.

D'après ce que nous venons de dire, l'on voit que le baume de sumbul réclame de nouvelles recherches.

GOMMES-RÉSINES. — GOMME-GUTTE. — M. *Büchner* (1) a, à ce qu'il paraît, examiné la gomme-gutte sous la direction de M. *Liebig*. La science n'a pas retiré un grand avantage de ce travail. La gomme-gutte avait été analysée auparavant par M. *Christison*, qui en a étudié plusieurs espèces; et la résine jaune a été analysée et décrite par M. *Johnston* (2) avec beaucoup plus de suite, bien que le résultat laissât encore quelque chose à désirer.

M. *Johnston* a appelé la résine jaune *gambodic acid*. M. *Büchner* la range au nombre des acides gras, parce que la combinaison potassique est insoluble dans une dissolution de potasse caustique ou de carbonate potassique ; d'après cela, la térébenthine, la gomme laque et plusieurs autres résines, seraient des acides gras.

Ces deux chimistes ont obtenu à peu près les mêmes résultats par l'analyse de la résine jaune soluble dans l'éther, qui constitue la majeure partie de la gomme-gutte :

	M. Johnston.		M. Büchner.	
Carbone. .	72,763	71,703	72,27	71,87
Hydrogène.	7,363	7.031	7,41	7,06
Oxygène. .	19,874	21,266	20,37	21,07

M. *Johnston* a calculé d'après son analyse, et en ayant égard aux résinates plombique, argentique et cuivrique, la formule $C^{40} H^{46} O^{8}$, tandis que M. *Büchner* déduit des siennes la formule $C^{60} H^{70} O^{12}$.

Quand on compare les résultats qu'ils ont obtenus en analysant les sels des mêmes bases, on trouve une différence qu'on ne sait comment expliquer. M. *Johnston* a trouvé dans le sel argentique 15,47 à 15,88 p. 100 d'oxyde argentique, M. *Büchner* 18,73 p. 100. M. *Johnston* a préparé trois sels plombiques à des degrés de saturation différents, qui contenaient 14,74, 17,36 et 49,231 p. 100 d'oxyde plombique ; M. *Büchner* un seul, qui contenait 34,5 p. 100 d'oxyde plombique ; et les sels argentique, plombique et barytique, que ce dernier a examinés, ont présenté si peu de rapport les uns avec les autres qu'il a été conduit à les représenter, en désignant $C^{60} H^{70} O^{12}$ par G, par les formules $\dot{Ag} + G$, $5 \dot{Pb} + 2 G$ et $3 \dot{Ba} + 4 G$.

(1) Ann. der Chem und Pharm., XLV, 71.
(2) Phil. Trans. R. S. L. 1839, II, 284.

Toutes ces variations prouvent la présence de quelque particularité inconnue, que ni l'un ni l'autre n'a réussi à découvrir, et qui rappelle les premières expériences avec l'acide nitro-indigotique, qui semblait avoir une capacité de saturation différente pour des bases différentes. Il est donc évident que la résine jaune de la gomme-gutte doit nécessairement faire l'objet de nouvelles investigations.

M. *Büchner* a séparé et analysé la gomme contenue dans la gomme-gutte, et a trouvé qu'elle a la même composition que l'amidon ou que le sucre de raisin; mais avec l'acide nitrique elle produit de l'acide mucique, et avec l'acide sulfurique un sirop doux, qu'on n'a pas réussi à faire entrer en fermentation alcoolique.

MATIÈRES COLORANTES CHLOROPHYLLE. — M. *Mulder* (1) a analysé du chlorophylle de peuplier, qu'il avait précipité par l'eau de la dissolution dans l'acide chlorhydrique; la composition en est représentée par $C^{18} H^{18} N^2 O^8$. Le chlorophylle appartient par conséquent à la classe des produits nitrogénés du règne végétal.

La cire qui accompagne le chlorophylle dans les feuilles a aussi été analysée, et est composée de $C^{15} H^{30} O$.

SUBLIMATION DE L'INDIGO. — M. *Th. Taylor* (2) a préparé de l'indigo sublimé par la méthode suivante, qui est très facile. On mélange intimement de l'indigo pulvérisé avec la moitié de son poids de gypse, l'on en fait une bouillie avec la quantité d'eau nécessaire, on l'étend sur une plaque de fer de 2 pouces de largeur, $\frac{1}{4}$ de pouce d'épaisseur, et longue à volonté, et on le fait sécher. On place ensuite une lampe à esprit de vin sous l'une des extrémités, et on la laisse à cet endroit, tant qu'on aperçoit un gaz rouge se former au-dessus de la masse, et se condenser à l'état cristallin à la surface de cette dernière; quand on ne voit plus de gaz, on fait passer la lampe plus loin, et l'on continue de même jusqu'à ce que toute la masse ait été chauffée. Si, à la suite d'une trop forte chaleur, la masse prenait feu, on y verserait une goutte d'eau. L'indigo se condense à la surface de la masse, et forme une couche veloutée, composée de lames ou de prismes aplatis, ayant une couleur rouge-cuivre foncé, et dont le poids est environ de 15 ou 17 p. 100 de celui de l'indigo employé. Ce sublimé cristallisé se détache aisément sans entraîner des parties du gâteau qui le supporte. Il faut ensuite le traiter par l'alcool et par l'éther, pour enlever les produits empyreumatiques qui l'accompagnent.

MATIÈRE BRUNE DES FEUILLES DE NOYER. — M. *Büchner* maj. (3) a trouvé que les feuilles et le brou du fruit de *juglans regia* contiennent un corps acide, qui, à l'état de dissolution, absorbe de l'oxygène de l'air en

(1) Correspondance privée.
(2) Chemical Gazette, nº 5, p. 115.
(3) Buchner's Repert. Z. R., XXIX, 355.

perdant ses propriétés acides, et qui se précipite en flocons bruns. La formation de ce corps brun est accélérée par la présence d'une base, et on peut le ramener à son état primitif, en le traitant par les mêmes agents réductifs que l'on emploie pour dissoudre l'indigo. Cette observation est digne d'attention, et réclame des recherches plus détaillées.

AETHOKIRRINE, MATIÈRE JAUNE DE L'ANTIRRHINUM LINARIA. — M. *Riegel* (1) a extrait des fleurs de *linaria vulgaris* (*antirrhinum linaria*, L.), une matière colorante jaune qu'il a appelée *aethokirrine*. (Ne serait-ce point une faute d'impression, au lieu de *antirrhine?*) On épuise les fleurs avec de l'alcool à l'aide de la chaleur, puis on traite l'extrait par l'eau froide et l'on dissout le résidu dans de l'alcool; après l'évaporation de ce dernier, on reprend par l'éther, qui dissout la matière colorante et la dépose, pendant l'évaporation spontanée, sous la forme de verrues cristallines. Il propose également de dissoudre l'extrait alcoolique dans de l'eau bouillante, d'ajouter de l'eau de chaux, tant qu'il se forme un précipité rouge, de séparer ce dernier, de le combiner avec l'acide acétique, de le dessécher, d'épuiser le résidu par l'alcool, et de précipiter la dissolution alcoolique par l'acétate plombique. On décompose ensuite le précipité en suspension dans l'eau par de l'hydrogène sulfuré, on évapore la dissolution, on traite le résidu par l'éther, et l'on dissout le résidu dans une petite quantité d'alcool bouillant qui le dépose, par le refroidissement, en cristaux jaune pâle, analogues à des verrues.

L'antirrhine est jaune, inodore, insipide, fusible, sublime, à ce qu'il paraît, sans s'altérer, est peu soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences. Ces dissolutions sont jaune pâle. Elle donne, avec la potasse et la soude, des dissolutions rouges, d'où les acides la précipitent avec une couleur jaune. L'ammoniaque caustique et les alcalis carbonatés la dissolvent en se colorant en jaune foncé. Les dissolutions dans les acides minéraux concentrés sont rouges, mais elles passent peu à peu au jaune. La dissolution aqueuse concentrée produit, dans le chlorure stanneux, un précipité orange, dans l'acétate plombique un précipité jaune rougeâtre, et dans les sels cuivriques un précipité vert jaunâtre. La dissolution ammoniacale donne un précipité jaune pâle avec l'alun. Les étoffes qu'on y plonge prennent une couleur jaune clair, qui devient jaune sale à l'air.

MATIÈRES COLORANTES JAUNES DES BAIES DE RHAMUS TINCTORIA. — M. *Kane* (2) a retiré des baies du *rhamnus tinctoria* (*persian barries*), deux matières colorantes jaunes. L'on rencontre dans le commerce deux espèces de baies, dont l'une, qui est la meilleure, est plus grande, plus

(1) Pharm. Centr. Blatt. 1843, p. 454.
(2) Phil. Mag. XXIII, 3; et Journ. für pr. Chemie, XXIX, 481.

pleine, et a une couleur vert-olive faible, et dont l'autre est plus petite, ridée, et d'une couleur brun foncé.

M. *Kane* croit que les premières sont des baies qui ont été cueillies avant la maturité et séchées avec soin, tandis que les secondes sont restées plus longtemps sur l'arbre, et ont été séchées sans précaution. La matière colorante qu'elles contiennent est différente dans ces deux cas. Il appelle la matière colorante des baies vertes *chrysorhamnine*, et celle des brunes, *xanthorhamnine.* Il n'a pas indiqué comment il a procédé pour les obtenir à l'état de pureté.

La chrysorhamnine est d'un jaune d'or riche, et se présente sous la forme d'aiguilles courtes et soyeuses, entrelacées en forme d'étoile. Elle est peu soluble dans l'eau froide, se suroxyde quand on la fait bouillir dans l'eau au contact de l'air, et se convertit en xanthorhamnine. Elle se dissout dans l'alcool, et éprouve aussi, dans cette dissolution, la même modification. L'éther la dissout en grande abondance, et la dépose sans altération à l'état cristallin. Elle n'a pas de réaction acide, mais elle se dissout dans les alcalis, non toutefois sans éprouver un changement de composition notable.

Séchée à 100°, elle renferme :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	58,23	23	58,23
Hydrogène. . . .	4,77	22	4,64
Oxygène. . . .	37,00	11	37,13

Quand on mélange une dissolution alcoolique de chrysorhamnine avec une dissolution d'acétate plombique, on obtient un précipité d'un beau jaune qui, séché à 100°, est composé de :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	29,62	23	29,98
Hydrogène . . .	2,19	22	2,39
Oxygène. . . .	19,59	11	19,11
Oxyde plombique .	48,60	2	48,52

Avec l'eau de Goulard, on obtient un précipité qui contient $3\,\dot{P}b + C^{23}H^{22}O^{11}$. La matière colorante tapisse les cellules intérieures de la peau de la baie d'une pellicule demi-transparente, jaune pâle, brillante et résineuse.

On obtient plus facilement la xanthorhamnine à l'état de pureté au moyen de la précédente, qu'en l'extrayant des baies ridées, parce que ces dernières renferment en outre une gomme qui reste mélangée avec elle.

Quand on fait bouillir la chrysorhamnine avec de l'eau dans un vase plat où l'air a libre accès, elle s'y dissout en prenant une couleur olive jaunâtre, et l'on obtient par la dessiccation la xanthorhamnine sous la

forme d'un extrait brun très soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther.

Séchée dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle contient :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	34,74	23	34,78
Hydrogène.	6,93	54	6,80
Oxygène.	58,33	29	58,42

Après avoir été séchée à 100°, elle a donné à l'analyse :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	49,97	23	50,92
Hydrogène.	5,18	26	4,80
Oxygène.	44,85	15	44,28

L'analyse de la xanthorhamnine séchée à 160°, température au-dessus de laquelle on ne peut pas la chauffer sans la décomposer, a donné :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	52,55	23	52,67
Hydrogène.	5,15	24	4,58
Oxygène.	42,30	14	42,75

La quantité d'hydrogène qu'a fourni l'analyse diffère par trop du résultat du calcul pour qu'on puisse admettre la formule. Mais si l'on admet que cette dernière représente la composition de la xanthorhamnine anhydre, il en résulte que la formule de celle qui a été séchée dans le vide est $C^{23} H^{24} O^{14} + 15 \dot{H}$, et que, quand on sèche celle-ci à 100°, elle perd 14 atomes d'eau et devient $C^{23} H^{24} O^{14} + \dot{H}$.

La chrysorhamnine peut donc donner lieu à la xanthorhamnine par l'absorption de 2 at. d'oxygène et de 1 at. d'eau, car $C^{23} H^{22} O^{11} + 2 H + 3 O = C^{23} H^{24} O^{14}$.

L'acétate plombique produit dans une dissolution de xanthorhamnine un précipité composé de $2 \dot{P}b + C^{23} H^{34} O^{14} + 3 \dot{H}$.

Quand on la précipite par le sous-acétate plombique, on obtient une combinaison formée de $3 \dot{P}b + C^{23} H^{24} O^{14} + 6 \dot{H}$.

Il est à désirer qu'on compare la chrysorhamnine avec la matière colorante jaune et cristallisable découverte par M. *Fleury* dans les baies du *rhamnus cathartica* (Rapp. 1842, pag. 267).

Expériences sur les couleurs végétales, par M. Preisser. — M. *Preisser* (1) s'est occupé de plusieurs couleurs végétales. Dans l'exa-

(1) Dissertation sur l'origine des matières colorantes organiques, etc., etc.; par M. *J. Preisser*. Rouen, A. Péron, 1843.

rien qu'il en fait, il part de l'idée que les couleurs végétales proprement dites sont des produits d'oxydation de matières organiques incolores qui se trouvent dans les plantes; que par conséquent les matières colorées sont des degrés d'oxydation de matières incolores, dont les proportions de carbone et d'hydrogène ne varient pas.

Ainsi, il suppose que l'indigo est contenu dans la plante à l'état incolore, et qu'il se colore sous l'influence de l'air. Les expériences montrent que ce changement est dû à une soustraction d'hydrogène; lui, au contraire, admet que l'indigo réduit, l'oxyde isaténeux, est l'hydrate de l'indigo bleu.

Comme les fleurs présentent cependant des couleurs visibles, il prétend que l'oxydation a lieu dans les corolles, qu'elle ne s'effectue point dans les autres parties de la plante, et que les racines, au contraire, exercent une action réductive. Il cite à l'appui de son assertion que, si l'on coupe le tronc d'une balsamine (*impatiens parviflora*), et qu'on le plonge dans une dissolution bleue d'acide sulfindigotique, il devient bleu en vertu de la liqueur bleue absorbée, et meurt au bout de quelques jours; tandis que si l'on plonge la plante avec ses racines dans la dissolution bleue, elle continue à vivre sans devenir bleue; mais les fleurs deviennent bleues.

Il procède de la même manière pour se procurer toutes les matières colorante à l'état de pureté. Cette méthode commune consiste à les extraire de la plante par l'eau, pure ou alcaline, l'alcool ou l'éther et à faire digérer l'extrait avec ce qu'il appelle de l'hydrate plombique, qui est le nitrate plombique basique, qu'on obtient en précipitant le nitrate plombique par de l'ammoniaque en excès et qui est $2\ \dot{P}b^6 \dddot{N} + 3\ \dot{H}$. La matière colorante se conbine avec l'oxyde plombique; on l'en sépare ensuite par l'hydrogène sulfuré, on évapore et l'on fait cristalliser. Il ne dit point qu'il a obtenu à cette occasion de l'acide nitrique, des acides végétaux, des tannins ou d'autres matières végétales qui se précipitent dans cette circonstance d'une dissolution de matières végétales.

Il a décrit les matières colorantes qui suivent, en se fondant sur ses propres expériences.

1° *Celles qui deviennent rouges.*

BRÉSILINE. — La brésiline, extraite du cæsalpinia sapan ou du bois du Brésil ordinaire, au moyen de l'alcool ou de l'éther d'après la méthode que nous venons de mentionner, cristallise en petits prismes rectangulaires incolores, doués d'une saveur douceâtre qui laisse un goût un peu amer. Elle se dissout dans l'eau et reste incolore assez longtemps dans une dissolution froide; sous l'influence de la chaleur elle devient rouge. L'alcool et l'éther la dissolvent également. Des cristaux humides exposés à

l'air prennent une couleur rouge-pourpre foncé, quand ils viennent en contact avec des vapeurs ammoniacales; une dissolution alcaline, ou dans le l'eau de chaux, devient rouge et donne un précipité rouge avec les acides. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique dilué accélèrent la formation de la couleur rouge. L'acide chromique concentré en est décomposé avec dégagement de gaz, production d'acide formique, et donne lieu au bout de quelques heures à un précipité rouge-cramoisi foncé qui contient de la brésiline altérée et de l'oxyde chromique.

Quand on fait bouillir une dissolution aqueuse de brésiline, elle prend une belle couleur rouge-cramoisi, et dépose par l'évaporation des cristaux déliés, soyeux, en abondance, et d'une belle couleur rouge vif. Ce sont ces derniers qui constituent proprement la matière colorante, qu'il appelle *brésiléine*.

La brésiline, combinée avec de l'oxyde plombique, a fourni à la combustion C = 75,12 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	65,498	18	66,298
Hydrogène. . . .	4,324	14	4,283
Oxygène.	30,178	6	29,419

Poids atomique = 2039,52. L'analyse ne s'accorde qu'à la rigueur avec la formule $C^{18} H^{14} O^{6}$. La combinaison plombique contenait 25,156 p. 100 d'oxyde plombique ; la formule $\dot{P}b + 2\ C^{18} H^{14} O^{6}$ en suppose 25,472. Du reste, la manière dont M. *Preisser* a exposé les résultats auxquels il est arrivé ne permet pas, à moins de refaire les calculs, de découvrir s'ils s'accordent ou non avec les formules qu'il a établies.

La brésiléine a donné :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	63,324	18	63,200
Hydrogène. . . .	3,967	14	4,083
Oxygène.	31,709	7	32,717

Poids atomique = 2139,52. Le sel plombique contenait 39,407 p. 100 d'oxyde plombique ; la formule $\dot{P}b + C^{18} H^{14} O^{7}$ en suppose 39,459 p. 100. La brésiléine est par conséquent un degré d'oxydation supérieur de la brésiline ; elle renferme 2 at. de carbone de moins que l'hématéine (Rapp. 1843, pag. 279).

CARTHAMINE. — La belle couleur rose, mais peu stable, du carthame officinal présente aussi un degré d'oxydation incolore. On épuise le carthame de la manière ordinaire par de l'eau, pour en extraire la matière colorante jaune, qui est soluble dans cette dernière, puis on l'arrose avec de l'eau à laquelle on a mélangé une très faible quantité de carbonate so-

dique, qui dissout la carthamine que l'on précipite par la combinaison plombique mentionnée plus haut, et que l'on sépare ensuite de l'oxyde plombique par l'hydrogène sulfuré. On obtient de cette manière une dissolution jaune qui dépose par l'évaporation spontanée des aiguilles prismatiques de carthamine pure. La carthamine a une saveur amère faible, et se dissout en petite quantité dans l'alcool.

Elle devient jaune quand on l'expose à l'air. L'acide sulfurique froid la dissout sans l'altérer; quand on le chauffe, elle le noircit. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ne lui font pas changer de couleur, mais la dissolvent à l'aide de la chaleur. Exposée sur du mercure dans une atmosphère de gaz oxygène, elle devient simplement jaunâtre au bout de quelques jours; mais si l'on ajoute un peu d'alcali, elle jaunit aussitôt et passe ensuite rapidement au rose. C'est à cet état que les acides, et en particulier l'acide citrique, la précipitent d'une dissolution alcaline, avec la belle couleur rose que l'on connaît. M. *Preisser* désigne la matière colorante rose par *carthaméine*. La carthamine mélangée avec un alcali ne se colore pas sans le concours de l'oxygène. Sous l'influence de l'ammoniaque, elle ne se colore que lentement.

La dissolution de la carthamine produit, avec l'acétate plombique neutre, un précipité blanc qui, à l'air, devient jaune d'abord, puis rose.

L'analyse élémentaire de la carthamine a donné :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	76,391	26	76,132
Hydrogène. . . .	4,296	18	4,378
Oxygène.	19,313	5	19,490

Poids atomique = 2565,44. Les cristaux de carthamine contiennent 2 at. d'eau, qui en sont chassés sous l'influence de la chaleur, et qui, d'après l'expérience, correspondent à 8,29 p. 100. Le calcul en suppose 8,061 = $C^{26} H^{18} O^5 + 2 \dot{H}$.

La carthaméine est composée de :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	70,782	26	70,726
Hydrogène. . . .	4,045	18	4,062
Oxygène.	25,173	7	25,312

Poids atomique, = 2765,44 = $C^{26} H^{18} O^7$.

La carthaméine qui a été décolorée et jaunie sous l'influence du soleil et de l'air a donné à l'analyse :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	69,150	24	69,603
Hydrogène . . .	3,613	14	3,373
Oxygène.	27,237	7	27,024

Il résulte de ce qui vient d'être dit que la carthamine, en contact avec un alcali et avec le concours de l'air, se combine avec 2 at. d'oxygène et devient rouge, et que, exposée à l'air et aux rayons du soleil, elle absorbe 5 at. d'oxygène et donne lieu à 2 at. d'acide carbonique et à 2 at. d'eau.

Le résultat de l'analyse s'accorde, en attendant beaucoup mieux, avec la formule $C^{24} H^{16} O^7$. Les propriétés de ce corps, dans cette modification, n'ont pas été étudiées.

Les coïncidences entre les analyses et les formules sont intéressantes. L'idée que la brésiline et la carthamine incolores deviennent rouges par l'absorption de 2 atomes d'oxygène est simple, et l'on voudrait qu'elle fût exacte, parce que, dans ce cas, la même réaction aurait lieu généralement dans des circonstances analogues; mais, quand on compare ces résultats avec ceux des expériences de M. *Erdmann* sur l'hématoxyline et l'hématéine (Rapport 1843, p. 276 à 279), dont le changement de l'une à l'autre consiste en ce que l'hématoxyline incolore hydratée $= 2 C^{20} H^{16} O^7 + \dot{H}$ passe à l'état d'hématéine rouge $= 2 C^{20} H^{14} O^7 + \dot{H}$, qui est aussi hydratée, mais qui renferme 1 équivalent d'hydrogène de moins, parce que l'hématoxyline incolore qui est $C^{20} H^{16} O^7$ ne conserve pas l'atome d'oxygène qu'elle absorbe, et qui s'en sépare sous forme d'eau pour donner lieu à l'hématéine colorée, qui est $C^{20} H^{14} O^7$, on reconnaît que les résultats de M. *Preisser* donnent lieu à une incertitude qui est encore augmentée par la circonstance qu'il ne cite jamais qu'une seule analyse, bien qu'il parle de moyenne, et qu'il calcule l'analyse de la brésiline, d'après 75,9, pour le poids atomique du carbone, celle de la brésiléine, d'après 76,5, et celle de la carthamine, d'après 75,0, sans en indiquer la raison. J'ai ramené les résultats des analyses et du calcul au poids atomique du carbone 75,12.

SANTALINE. — M. *Preisser* signale dans son travail quelques nouvelles observations sur la matière colorante du bois de santal. On extrait la santaline du bois râpé, au moyen de l'éther; on ramène la dissolution, par la distillation à un moindre volume, puis on la traite par la combinaison plombique, dont il a été question plus haut, et probablement de l'eau. Il se forme ainsi une combinaison plombique rouge, qu'on décompose dans l'eau par l'hydrogène sulfuré. La dissolution qu'on obtient est faiblement jaunâtre, et dépose la santaline, par l'évaporation dans le vide, en poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Cette poudre absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et devient rouge. L'ébullition accélère la coloration; la couleur rouge apparaît instantanément en présence d'un alcali et même de l'ammoniaque, et prend une teinte plus foncée. Les acides dilués la dissolvent et lui communiquent une couleur rouge. Quand on a fait bouillir la dissolution de la santaline, elle

précipite, par le refroidissement, une poudre rouge, qui, à l'aide du microscope, paraît formée d'aiguilles d'un rouge vif. Il lui donne le nom de santaléine dans cette modification.

Barwood ou Camwood. — D'après les expériences faites en commun par MM. *Preisser* et *Girardin*, on obtient la même matière colorante du bois de *baphia nitida, Afzélius*. Ce bois est employé, en Angleterre, dans la teinture, sous le nom de barwood ou camwood, et contient 23 p. 100 de santaline, tandis que le bois de santal n'en contient que 16,5 p. 100.

Rouge de coccus. — M. *Preisser* a trouvé que la matière colorante rouge contenue dans le *coccus cacti* se comporte exactement de même. On extrait la graisse avec de l'éther et l'on fait une décoction avec le résidu insoluble dans l'éther. Quand on traite cette dissolution par la préparation plombique, la matière colorante se précipite, la liqueur devient incolore et l'oxyde acquiert une couleur violette. En reprenant par l'eau et l'hydrogène sulfuré et chauffant vers la fin de l'opération, on obtient une liqueur jaunâtre qui dépose, pendant le refroidissement, de petites aiguilles jaune-pâle, qui deviennent incolores quand on les lave avec de l'éther. Elles ont une saveur nauséabonde; elles sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, et très peu dans l'éther. La dissolution rougit à l'air, particulièrement sur les bords, et devient jaune-rouge; sous l'influence de l'ébullition, la couleur devient plus intense, et il se dépose des flocons d'un beau rouge violacé. Quand on mélange la dissolution avec de l'acide chromique, ce dernier précipite immédiatement des flocons rouges, d'où la potasse extrait la couleur et laisse l'oxyde chromique. Les acides accélèrent la production de la couleur rouge. Avec l'acétate plombique, elle donne un précipité blanc qui devient bleu-violet foncé à l'air.

2° *Matières colorantes jaunes.*

Jaune de carthame. — La matière colorante jaune, et soluble dans l'eau, du carthame, ne devient pas rouge par l'oxydation; elle est par conséquent très différente de la carthamine. L'éther l'extrait de la dissolution aqueuse, et la dépose, pendant l'évaporation, sous la forme d'une poudre jaune, faiblement cristalline.

Quercitrin. — Le quercitrin a été préparé de la manière suivante. La décoction de l'écorce de *quercus tinctoria* a été précipitée par de la gélatine pour en séparer le tannin, et la dissolution filtrée a été traitée par de petites portions, à la fois, de la préparation plombique, tant que celle-ci prenait une couleur brun sale; on a ensuite filtré la liqueur, qui était d'un jaune pur, et on l'a traitée par une nouvelle portion d'oxyde plombique, qui devenait d'un beau jaune et décolorait la dissolution. L'oxyde a été décomposé dans l'eau par de l'hydrogène sulfuré, et a donné une

liqueur incolore, qui, par l'évaporation dans le vide, a déposé des aiguilles cristallines blanches de quercitrin pur. Ce dernier a une saveur douceâtre qui laisse un goût amer; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La dissolution jaunit peu à peu à l'air, et dépose des flocons blanc-jaunâtre qui paraissent être cristallins; quand la dissolution est concentrée, elle devient finalement jaune foncé. La dissolution incolore produit, avec l'acétate plombique, un précipité blanc, qui reste blanc quand on le sèche dans le vide, mais qui jaunit à l'air. Les alcalis et les terres alcalines communiquent une couleur jaune-brun au quercitrin. Les acides étendus le dissolvent, et donnent des dissolutions jaunes.

Quand on a fait bouillir une dissolution de quercitrin dans un vase plat et ouvert, elle se trouble et dépose des aiguilles cristallines déliées, jaunes, en abondance, qui constituent la matière colorante proprement dite, le *quercitréin* (1). Il se combine avec l'oxyde plombique, et forme une très belle laque jaune.

La matière incolore et cristallisée a été analysée à l'état de combinaison plombique, et a donné :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	59,867	32	60,231
Hydrogène. . . .	4,648	30	4,690
Oxygène.	35,485	14	35,079

La combinaison plombique contenait 14,784 p. 100 d'oxyde plombique ; en supposant que la composition en soit représentée par $\dot{P}b + 2\ C^{32}\ H^{30}\ O^{14}$ elle doit en contenir 14,872 p. 100.

La matière jaune a été analysée de la même manière, et a donné :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	53,783	32	54,745
Hydrogène. . . .	4,350	30	4,263
Oxygène.	41,867	18	40,992

La combinaison plombique renfermait 23,94 p. 100 d'oxyde plombique ; en supposant qu'elle soit $\dot{P}b + C^{32}\ H^{30}\ O^{18}$, elle en contiendrait 24,103 p. 100. La dernière analyse a donné 1 p. 100 de carbone de moins que la

(1) Je dois faire observer ici que les dénominations employées dans ces mémoires doivent être renversées, que le nom qui a été attribué aux matières incolores doit être transporté aux matières colorées, de manière que les matières colorées que l'on connaissait auparavant conservent les mêmes noms. On voit ici mieux qu'ailleurs que les dénominations sont interverties. Quercitrin vient de *quercus* et *citrus* : il faut donc que le quercitrin soit une couleur jaune extraite d'un chêne. Quercitréin, au contraire, est un nom qui convient à la matière qui donne lieu au quercitrin.

formule. La matière colorante jaune renferme par conséquent, sur la même proportion de carbone et d'hydrogène, 4 at. d'oxygène de plus que la précédente.

Lutéoline. — M. *Preisser* a trouvé que la décoction de la gaude, privée de tannin, qu'on mélange à chaud avec du bichromate potassique ou de l'acide chromique libre, dépose, par le refroidissement, des lames jaunes d'or, qu'il désigne par *lutéoléine*, dont le choix n'est pas heureux. La lutéoline, au contraire, est incolore selon lui, et s'obtient comme le quercitrin, au moyen du précipité plombique, sous forme d'écailles blanches, d'une saveur douceâtre au premier moment et amère ensuite, qui sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui deviennent jaunes par la sublimation. Il paraît d'après cela que cette matière se comporte d'une manière analogue à la précédente.

Morin. — En suivant le même mode de préparation, il a retiré, du *morus tinctoria*, du morin presque incolore. M. *Chevreul* l'avait découvert précédemment, mais la méthode de l'obtenir n'était pas sûre. Il se présente en cristaux brillants un peu jaunâtres, qui absorbent rapidement l'oxygène et deviennent jaunes. La dissolution absorbe aussi de l'oxygène pendant l'ébullition, et dépose du morin jaune en cristaux lamellaires jaune d'or, que M. *Preisser* désigne par *moréin*. Cette transformation s'opère plus rapidement quand on ajoute un peu de bichromate potassique ou d'acide chromique libre; mais alors les cristaux qui se déposent contiennent de l'oxyde chromique. Le moréin cristallise en écailles jaune d'or, qu'on peut sublimer; il peut absorber une nouvelle quantité d'o ygène, et devient rouge-brun. Il se trouve à cet état dans les parties extérieures de l'arbre.

Bixine. — Il a extrait les parties oranges intérieures du roucou par du carbonate sodique; il a précipité la matière colorante par la préparation plombique, et a séparé ensuite l'oxyde plombique par l'hydrogène sulfuré. De cette manière, il a obtenu une dissolution qui, par une évaporation rapide, déposait des aiguilles cristallines blanches ou jaunâtres, d'une saveur amère désagréable, qu'il a désignées par *bixine*, d'après le nom de la plante bixa. La bixine se laisse sublimer et ne jaunit que lentement aux dépens de l'air; elle est soluble dans l'eau, et mieux dans l'alcool et l'éther. L'acide chromique lui communique une couleur orange; elle dépose ensuite des cristaux oranges. Avec l'acide sulfurique, elle produit une dissolution jaune, et ne donne pas lieu à une coloration bleue, comme le fait le roucou. La matière colorante rouge, que M. *Chevreul* a trouvée dans le roucou, et qui devient bleue sous l'influence de l'acide sulfurique, peut être obtenue au moyen de la bixine, qu'on expose à la fois à l'action de l'oxygène de l'air et de l'ammoniaque. Il l'appelle *bixéine*. La bixéine est

incristallisable, et s'obtient seulement sous la forme d'une poudre rouge-brun foncé, qui se combine avec les alcalis et avec d'autres bases.

FUSTINE. — Il a obtenu la couleur jaune du fustet, *rhus cotinus*, en traitant la décoction de fustet par la gélatine, pour précipiter le tannin, filtrant, évaporant à siccité, épuisant le résidu par l'éther, ajoutant un peu d'eau, séparant l'éther par la distillation, précipitant la matière jaune par l'oxyde plombique, et décomposant la combinaison plombique par l'hydrogène sulfuré. La liqueur incolore qui en résulte dépose, par l'évaporation, des cristaux jaune-pâle qu'on lave avec un peu d'éther, et qu'il a désignés par *fustine*. Ils ont une saveur amère, se dissolvent dans l'alcool, l'eau et l'éther; mais les dissolutions jaunissent rapidement, en vertu de l'oxygène absorbé, et donnent lieu à une matière colorante jaune qu'il appelle *fustéine*. La fustine donne, avec l'acétate plombique, un précipité blanc qui jaunit à l'air.

Il est à souhaiter qu'on poursuive ces recherches en y apportant toute l'exactitude que réclame un travail de ce genre pour inspirer de la confiance; elles semblent devoir jeter une nouvelle lumière sur un grand nombre de couleurs végétales.

MATIÈRE COLORANTE DU PEGANUM HARMALA. — Dans le Rapport 1842, pag. 152, il a été question d'une nouvelle base salifiable jaune, découverte par M. *Gœbel* dans les graines de *peganum harmala*, et désignée par lui par harmaline, qui, dans certaines circonstances, qu'il se réservait de faire connaître plus tard, peut se suroxyder et donner lieu à une autre base salifiable rouge qu'il appela *harmala*, qui produit des sels rouges, et qu'on peut employer avec avantage dans la teinture pour obtenir des couleurs rouges stables et de différentes nuances de rouge. Ces circonstances, autant que j'en puis juger, n'ont pas été développées depuis lors.

En attendant, MM. *Dollfuss* et *Schlumberger* (1) ont fait une foule d'essais dans le but d'extraire la matière colorante des graines, et d'utiliser cette dernière à la teinture; mais les résultats définitifs de leurs expériences n'ont pas été favorables à l'emploi de ce principe. Ils ont trouvé que, lorsqu'on ramollit pendant quelques jours la poudre de ces graines dans de l'ammoniaque faible, et qu'on la traite ensuite à plusieurs reprises par de l'alcool, on peut en extraire une matière rouge-brun qui monte à 16 p. 100 du poids des graines employées, et qui ne tarde pas à devenir brune. Les essais de teinture ont donné des rouges qui n'étaient ni beaux ni stables.

MATIÈRES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX. — LACTUCARIUM. — M. *Auber*-

(1) Journ. für pr. Chemie, XXX, 41.

gier (1) a analysé du lactucarium qui avait été recueilli, à l'aide d'incisions, pendant la floraison du *lactuca sativa.* Il y a trouvé des matières dont l'existence n'y avait pas été signalée auparavant, savoir, du sucre de manne, de l'asparagine et de la pectine. Il a obtenu la lactucine en épuisant le lactucarium par l'alcool, évaporant et traitant l'extrait alcoolique à plusieurs reprises par cinq fois son poids d'éther. La lactucine se déposait, au bout de quelques jours des premières dissolutions éthérées, en lames blanches, qui ne présentaient pas de forme déterminée.

La lactucine a une saveur amère ; elle est peu soluble dans l'eau, et se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose, par le refroidissement, en écailles blanches, qui ressemblent à l'acide borique ; elle se dissout dans l'alcool anhydre et hydraté, et mieux à chaud qu'à froid. Quand elle a été séparée des autres matières qui l'accompagnent dans l'extrait alcoolique, elle ne se dissout plus dans l'éther ; sous l'influence de la chaleur, elle se carbonise sans trace de sublimation. La dissolution de la lactucine dans l'eau est parfaitement neutre, et n'est pas troublée par le tannin, l'acétate plombique ou d'autres réactifs. Les acides qu'on ajoute à la dissolution de la lactucine ne l'altèrent pas ; mais les alcalis caustiques lui communiquent une couleur rose foncée, et la métamorphosent ; l'amertume disparaît, et les acides ne la rétablissent pas en saturant l'alcali.

La description de M. *Aubergier* s'accorde assez bien avec celle de M. *Pagenstecher* (Rapp. 1842, pag. 265), et diffère un peu de celle de M. *Buchner*, qui a trouvé que la lactucine est jaune et un peu soluble dans l'éther ; circonstance qui semble indiquer que la matière qu'il a examinée renfermait de la résine, qui était la cause de la couleur et de la solubilité dans l'éther.

Du reste, il n'a point trouvé de caoutchouc dans le lactucarium. On sait que M. *Leroy* avait observé que le caoutchouc, que plusieurs chimistes avaient signalé dans le lactucarium, ne s'y trouve que lorsqu'on recueille ce dernier avant la floraison, et que la quantité diminue de plus en plus pendant le développement de la plante, de telle façon qu'il n'y en a plus à l'époque de la floraison.

ABSINTHINE. — M. *Righini* (2) a indiqué pour préparer l'absinthine une méthode plus simple que celle de M. *Mein*, dont il a été question dans le Rapport 1834, pag. 325, éd. s. On épuise l'absinthe avec un mélange d'alcool et d'eau ; on évapore jusqu'à consistance d'extrait ; on délaie ce dernier avec 24 p. d'eau dans un mortier, de manière à le diviser autant que possible ; on filtre à travers du papier ; on fait digérer la liqueur

(1) Revue scientif. et industr., XI, 98.
(2) Journ. de Chim. médicale, IX, 383.

filtrée une demi-heure au bain-marie avec 6 p. de charbon animal dans un flacon fermé, et l'on filtre la liqueur chaude à travers un filtre qui contient 6 p. de charbon animal humecté préalablement. L'absinthine reste avec le charbon sur le filtre, de sorte que ce qui passe est incolore, et n'est pas amer. On lave ensuite le charbon avec un peu d'eau froide; on le fait égoutter, et l'on traite par 2 p. d'alcool de 0,833 D, qui laisse après la distillation un résidu qui est l'absinthine.

SALICINE. — M. *Piria* (1) a fait une découverte remarquable relativement à la composition de la salicine. Dans le Rapport 1839, pag. 496, éd. s., j'ai dit que M. *Liebig* avait été porté à croire, en se fondant sur la facilité avec laquelle les acides convertissent la salicine en salirétine et en sucre de raisin, que la salicine est une combinaison chimique de ces deux corps, qui se séparent sous l'influence des acides; les analyses s'accordaient, en effet, mieux avec cette supposition qu'avec toute autre formule.

M. *Piria* a trouvé que, lorsqu'on dissout la salicine dans une dissolution de synaptase (le corps albumineux des amandes), et qu'on les laisse en contact pendant quelques heures, la silicine, sous l'influence de la synaptase, se divise en sucre de raisin et en un autre corps qui se dissout dans l'éther, quand on agite le mélange avec ce dernier, tandis que le sucre de raisin reste dans la dissolution aqueuse.

Il appelle le corps soluble dans l'éther *saligénine*. Par l'évaporation de l'éther, il cristallise en grandes tables qui ont l'éclat de la nacre de perle. La saligéninè est soluble dans l'eau; mais, quand on fait bouillir la dissolution, elle éprouve une modification qui n'a pas encore été bien déterminée; elle possède la propriété de colorer les sels ferriques en bleu-indigo foncé. Les acides étendus la convertissent, sans produits accessoires, en salirétine, et du reste tous les produits de métamorphose que donne la salicine avec d'autres réactifs sont tous formés de ceux que donne le sucre et la saligénine. Les corps oxydants qui détruisent le sucre la convertissent en acide spiryleux; l'acide sulfurique lui communique une couleur rouge intense.

La saligénine, d'après M. *Piria*, est composée de $C^{28}H^{32}O^{8}$, et la salicine de :

1 at. de saligénine. . .	$= 28\,C + 32\,H + 8\,O$
et 1 at. de sucre.	$= 24\,C + 40\,H + 20\,O$
	$= 52\,C + 72\,H + 28\,O$.

Si l'on compare ce résultat avec l'analyse de la salicine qui a été mentionnée dans le Rapport précédent, pag. 289, on arrive au rapprochement suivant :

(1) Journ. für pr. Chemie, XXX, 249.

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	54,72	52	54,55
Hydrogène . . .	6,19	72	6,29
Oxygène. . .	39,09	28	39,16

Poids atomique = 7150. Mais l'on a multiplié ici inutilement le nombre des atomes. Si le sucre qui s'y trouve est du sucre de canne qui, sous l'influence catalytique, est converti en sucre de raisin, il faut réduire le poids atomique des trois quarts = $C^6 H^{10} O^5 + C^7 H^8 O^2$. Suppose-t-on que le sucre contienne deux fois plus d'atomes élémentaires ? la formule de la salicine revient à $C^{12} H^{20} O^{10} + C^{14} H^{16} O^4$; de toutes façons, l'on voit qu'il faut réduire le poids atomique de la saligénine au moins de moitié, et que peut-être même il a été supposé quatre fois trop élevé, et que la salicine est formée du même nombre d'atomes de saligénine et de sucre.

Le mémoire de M. *Piria* ne retrace ses résultats que très brièvement en attendant qu'un développement ultérieur en fasse connaître les détails ; mais ces résultats sont si importants, tout concis qu'ils sont, que je les reproduirai ici :

Quand on dissout la salicine dans de l'acide nitrique très dilué, et qu'on ne chauffe pas la dissolution, la saligénine se convertit en acide spiryleux, qui reste combiné au sucre et donne lieu ainsi à un nouveau corps qu'il appelle *hélicine*. Ce corps est composé de :

1 at. d'acide spiryleux. . .	$= 14C + 10H + 3O$
1 at. de sucre.	$= 12C + 20H + 10O$
	$= 26C + 30H + 13O$

Deux atomes de ce corps sont combinés avec 5 atomes d'eau, de sorte que la formule empirique de la combinaison en question est $C^{52} H^{70} O^{31}$. L'hélicine, sous l'influence de la synaptase, se divise en acide spiryleux et en sucre.

Quand on traite la saligénine par le chlore, elle produit un corps rouge composé de $C^{28} H^{22} Cl^{10} O^8$. La salicine, sous l'influence du chlore, donne lieu à une combinaison qui a été décrite précédemment par M. *Piria* (Rapp. 1839, p. 479, Ed. S.); si l'on fait bouillir ce corps avec de l'acide chlorhydrique étendu, le sucre se dissout, et le corps rouge se sépare. La combinaison de salicine est formée, d'après cela, de :

1 at. de chlorure saligénique .	$= 28C + 32H + 10Cl + 8O$
2 at. de sucre.	$= 24C + 40H + 20O$
	$= 52C + 72H + 10Cl + 28O$

Je ferai observer qu'il est possible que le rapport des atomes entre le chlore et l'hydrogène ne soit pas parfaitement exact. Les analyses ont donné 72 at. d'hydrogène contre 11. 1 at. de chlore. S'il y avait exactement 12 at. de chlore, la formule du chlorure saligénique deviendrait $C^{14} H^{16} O^{4} + 3 \text{Gl}$, et ce dernier serait une combinaison immédiate de saligénine et de chlore.

Quand on expose la salicine à l'action de l'acide nitrique très concentré (il est sous-entendu probablement, à froid), on obtient au bout de quelques jours un acide cristallisé, dont la formule du sel argentique est $\dot{A}g\ \dddot{\text{N}} + C^{14} H^{10} O^{4}$, et qui renferme par conséquent un équivalent d'hydrogène de moins que l'acide nitro-indigotique.

Si l'on traite cet acide en même temps par l'iode et la chaleur, et qu'on ajoute de la potasse, cette dernière se combine avec un nouvel acide qui, à l'état anhydre, est représenté par la formule $C^{12} H^{6} I^{4} + \dddot{\text{N}}$ ou par $C^{12} H^{6} N^{2} I^{2} + \dddot{\text{I}}$.

SANTONINE. — M. *Calloud* (1) prépare la santonine de la manière suivante : il fait bouillir du semen-contra avec de l'eau, ajoute du lait de chaux, filtre la décoction bouillante, exprime le résidu, et le fait bouillir une seconde fois de la même manière. Il ramène les décoctions claires à un moindre volume, filtre, et ajoute un faible excès d'acide chlorhydrique. Au bout de vingt-quatre heures, la majeure partie de la santonine est déposée. On la lave avec de l'alcool froid et faible, on la dissout dans de l'alcool bouillant, et l'on traite la dissolution par du charbon animal ; elle cristallise ensuite et est à l'état de pureté. Quand on sature la liqueur acide avec un peu de carbonate calcique, qu'on filtre et qu'on évapore, on obtient encore un peu de santonine.

LININE. — M. *Pagenstecher* (2) a ajouté aux données sur la préparation et la purification de la linine, qui ont été mentionnées dans le Rapport précédent p. 290, que la linine purifiée avec l'acétate plombique, ainsi qu'il a été dit, doit être dissoute dans l'éther rectifié, qui laisse une petite quantité d'une combinaison plombique insoluble. Après la distillation de l'éther, on l'obtient à l'état pur, en gouttes dures presque cristallines, demi-transparentes, d'un jaune pâle et qui, quand elles sont froides, se laissent réduire en poudre. Une autre méthode de purification consiste à dissoudre la linine impure dans de l'alcool, à mélanger la dissolution avec un peu d'eau et de carbonate ammonique, de manière à former une bouillie liquide, et à agiter celle-ci avec de l'éther rectifié. La dissolution éthérée donne par l'évaporation la linine pure.

(1) Pharm. centr. Blatt. 1843, p. 844.
(2) Buchner's Repert. Z. R., XXIX, 216.

Paridine. — M. *Walz* (1) a fait connaître quelques nouveaux détails sur la paridine, matière cristallisable extraite du *paris quadrifolia*, dont il a été question dans le Rapport 1842, p. 264. On la prépare en épuisant la plante sèche par de l'eau aiguisée avec de l'acide acétique. On traite ensuite le résidu par l'alcool, et l'on enlève la graisse et le chlorophylle de l'extrait alcoolique au moyen de l'éther. On fait digérer l'extrait avec du charbon animal dans de l'alcool de 0,920 D et l'on filtre la liqueur chaude. La masse se gélatinise par le refroidissement et empêche la filtration; il vaut mieux, en conséquence, distiller l'alcool, dessécher le résidu et le dissoudre dans 16 à 20 p. d'eau pure. (Il est probable que cette eau doit être bouillante, mais il ne le dit pas.) La paridine se sépare, au bout de quelques heures, en lames cristallines minces et brillantes qui forment, après la dessiccation, une masse cohérente et satinée. 100 p. d'eau en dissolvent 1 $\frac{1}{2}$ partie; 100 p. d'alcool à 94,5 p. 100, en dissolvent 2 p., et 100 p. d'alcool ordinaire (?) en dissolvent six parties. L'acide sulfurique et l'acide phosphorique concentré communiquent une couleur rouge à la paridine. L'eau-forte est presque sans action; mais à l'aide de la chaleur ou d'un acide plus fort, elle se décompose. L'acide chlorhydrique la dissout sans se colorer; elle se dissout aussi, mais en faible quantité, dans l'acide acétique. La potasse la détruit à l'aide de la chaleur.

M. *L. Gmelin* a analysé la paridine séchée à 100° et l'a trouvée composée de :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone . . .	55,51	6	55,434
Hydrogène . .	7,76	10	7,675
Oxygène . . .	36,75	3	36,994

La paridine perd 6,8 p. 100 d'eau par la dessiccation à 100°; l'oxygène de cette eau équivaut à $\frac{1}{6}$ de l'oxygène de la paridine anhydre, de sorte que la formule de la paridine paraît être $C^{12} H^{20} O^6 + \dot{H}$ ou $2\ C^6 H^{10} O^3 + \dot{H}$.

Le calcul de M. *Walz* diffère de celui de M. *Gmelin;* il représente la composition de la paridine, d'après sa propre analyse, qui au reste se rapproche beaucoup de celle de M. Gmelin, par la formule $C^{14} H^{24} O^7$; mais le résultat de l'analyse ne s'écarte, à l'égard du carbone, de pas moins de 5 p. 100 du résultat calculé de la formule.

Matière cristallisable dans le convallaria polygonatum. — M. *Walz* (2) a trouvé dans le *convallaria polygonatum* une matière cristallisable qui présente une grande analogie avec la paridine. On l'obtient

(1) Jahrb. für pr. Pharm., VI, 10.
(2) Ibid., VI, 15, et VII, 171.

en épuisant la plante sèche par de l'alcool, précipitant la dissolution par de l'acétate plombique et de l'eau de Goulard, séparant l'excès d'oxyde plombique par l'acide sulfurique et le reste par l'hydrogène sulfuré; on distille l'alcool et l'on évapore à siccité. On reprend ensuite le résidu avec de l'alcool de 0,86 D, on étend cette dissolution avec 5 à 6 p. d'eau, et l'on fait bouillir le tout avec du charbon animal qui se combine avec la matière propre. Après le refroidissement, on filtre la liqueur, on extrait le charbon à chaud avec de l'alcool de 0,86 D, qu'on filtre chaud, qu'on mélange avec 4 à 6 parties d'eau chaude et qu'on laisse refroidir lentement. La nouvelle substance se dépose, pendant le refroidissement, sous la forme d'écailles satinées. On peut encore retirer de l'eau-mère une petite quantité de cette matière, si on la traite par du charbon animal. Elle ressemble tellement à la paridine, sous le rapport des propriétés, qu'il est très possible qu'elles ne forment qu'un seul et même corps. La racine la fournit plus difficilement et en moins grande quantité.

Olivile. — M. *Sobrero* jun. (1) a publié quelques détails sur l'olivile; elle n'avait été examinée, jusqu'ici, que par M. *Pelletier*, qui l'avait découverte. L'olivile est une matière cristallisable qui se trouve dans la résine de l'olivier. On réduit cette résine en poudre, on épuise cette dernière par l'éther, pour en extraire toutes les résines et la graisse qui s'y dissolvent, puis on traite le résidu par de l'alcool bouillant, que l'on filtre bouillant et qu'on laisse refroidir. Par le refroidissement, il dépose des cristaux qu'on traite une seconde fois par l'éther, qui n'en dissout que fort peu, et qui les rend incolores. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool fournit l'olivile à l'état de pureté.

L'olivile cristallise en petites aiguilles brillantes groupées en rosaces. Elle est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, et très peu soluble dans l'éther. La composition de l'olivile est représentée par la formule $C^{14} H^{18} O^5$, qui diffère essentiellement de celle de M. *Pelletier*. Celle qui cristallise d'une dissolution dans l'alcool anhydre est anhydre. Elle fond à 120° et produit, en se figeant, une masse fendillée, résineuse, qui fond à 70°, mais qui, lorsqu'on la redissout dans l'alcool, produit des cristaux qui ne fondent qu'à 120°; circonstance qui indique deux états isomériques.

L'olivile qui s'est déposée d'une dissolution aqueuse, et qu'on a séchée à l'air, est une poudre analogue à l'amidon, et constitue un hydrate composé de $C^{14} H^{18} O^5 + \dot{H}$. Quand on sèche ce dernier dans le vide, il perd la moitié de l'eau qu'il contient, et renferme ensuite 1 atome d'eau sur 2 at. d'olivile. Cet atome d'eau est chassé par la fusion. L'olivile se combine avec l'oxyde plombique, et donne lieu à une combinaison de la forme $\dot{P}b + C^{14} H^{18} O^5$.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 250.

Apiine. — M. *Braconnot* (1) a découvert dans le persil une nouvelle matière à laquelle il a donné le nom d'*apiine* (de *apium*). On fait bouillir le persil avec de l'eau, et l'on filtre la décoction bouillante, qui se prend en gelée transparente par le refroidissement. Cette dernière est neutre, inodore et insipide. Après l'avoir lavée avec de l'eau froide, on la dessèche ; elle se laisse réduire ensuite en une poudre blanc-jaunâtre. Quand on la chauffe fortement, elle se boursoufle et noircit ; mais la partie non altérée n'en devient pas plus soluble dans l'eau froide, comme cela arrive avec l'amidon.

Elle est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool ; mais elle se dissout fort bien dans ces deux véhicules à l'aide de la chaleur, et produit des dissolutions qui se gélatinisent par le refroidissement. Sa dissolution est jaunâtre. Elle est soluble dans les alcalis caustiques carbonatés, et dans l'hydrate calcique. Les dissolutions sont jaunes, et précipitent l'apiine sous forme de gelée quand on sature l'alcali. La dissolution ammoniacale perd l'ammoniaque pendant l'ébullition, et se gélatinise par le refroidissement. Une ébullition prolongée avec de la potasse caustique ne l'altère pas.

Quand on la fait bouillir avec des acides étendus, elle éprouve une modification particulière. Si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique à une dissolution bouillante d'apiine, elle ne tarde pas à se troubler, et se convertit en une bouillie jaunâtre. En filtrant après le refroidissement et saturant l'acide libre de la liqueur avec de la craie, on obtient un peu de sucre dans la dissolution.

La partie précipitée, après avoir été lavée, devient jaune-blanchâtre par la dessiccation, et n'a perdu qu'une très faible quantité dù poids de l'apiine employée ; elle est neutre, inodore, insipide, insoluble dans l'eau froide ; mais elle se dissout dans l'eau bouillante et l'alcool bouillant. Elle ne se gélatinise plus par le refroidissement, mais se précipite sous la forme ordinaire de flocons blancs et opaques.

L'apiine se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, et en est précipitée par l'eau à l'état indiqué plus haut.

M. *Braconnot* est porté à croire que cet état est celui de l'apiine pure, et que celle qui se gélatinise est une combinaison d'apiine avec l'un des corps que les acides convertissent en sucre, opération après laquelle l'apiine se présente avec ses caractères propres.

L'apiine produit une réaction caractéristique avec le sulfate ferreux. Elle communique à ce sel ferreux une couleur rouge de sang, et cette coloration est assez intense pour que 1 centigramme d'apiine, dissous dans de l'eau bouillante, donne une coloration rouge appréciable quand on la

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 286.

mélange avec une dissolution de la même quantité de sel ferreux dans 20 litres d'eau. L'apiine qui ne se gélatinise pas produit la même réaction. Une dissolution de cette dernière dans l'eau bouillante donne un précipité rouge de sang dans une dissolution de sulfate ferreux.

Avec l'acide nitrique, l'apiine donne lieu à de l'acide nitropicrique et à des traces seulement d'acide oxalique.

Une dissolution bouillante d'apiine qu'on mélange avec de l'acide tannique reste claire, mais se prend, par le refroidissement, en une masse blanche et opaque, qui se redissout sous l'influence de la chaleur.

Le chlore convertit l'apiine gélatineuse en une masse jaune chlorée, insoluble dans l'eau bouillante, et qui se dissout dans l'alcool et dans un alcali étendu.

On n'a point obtenu d'apiine en traitant de la même manière le céleri et le cerfeuil.

CINODINE. — M. *Semmola* (1) a de nouveau attiré l'attention sur une matière qu'il a découverte en 1826 dans la racine de cynodon dactylon (*panicum dactylon*, L.), qu'on a considéré, dans l'origine, comme de l'asparagine, mais qu'il croit maintenant être réellement un corps particulier auquel il a donné le nom de *cinodine*.

On la trouve dans la racine de cette graminée en plus grande abondance en automne, après que la végétation a cessé. Pour l'obtenir, on fait une décoction concentrée des racines lavées et réduites en petits morceaux; on évapore jusqu'à consistance de sirop, et on abandonne ce dernier pendant plusieurs jours dans un endroit froid; la majeure partie de la cinodine se dépose à l'état cristallin. L'eau-mère ne dépose le reste qu'au bout de plusieurs semaines et quand on l'expose dans une cave.

On purifie les cristaux par de nouvelles cristallisations dans l'eau. Quand la dissolution se refroidit très lentement, elle dépose des prismes hexagones terminés par trois faces. Quelquefois elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits dont les arêtes aiguës sont remplacées par des faces. Le plus souvent on l'obtient en prismes avec des pointements, réunis par une extrémité ou en forme de croix. Les cristaux sont incolores, brillants, transparents, durs, cassants, et se laissent aisément réduire en poudre. Ils sont insipides ou très faiblement nauséabonds. La pesanteur spécifique en est 1,50. Soumis à la distillation sèche, ils donnent de l'eau ammoniacale, de l'huile empyreumatique et un sublimé abondant de carbonate ammonique qui se dépose dans le col de la cornue. A l'air libre, ils brûlent sans laisser de résidu. Ils sont très peu solubles dans l'eau froide et se dissolvent dans quatre fois leur poids d'eau bouillante, qui les dépose de nou-

(1) Della cinodina, nuovo prodotto organico, trovato nella gramigna officinale (cynodon dactylon) Opere minori di Giov. Semmola. Napoli, 1841.

veau par le refroidissement. Ils sont insolubles dans l'alcool. La dissolution aqueuse rougit le tournesol ; la cinodine n'offre, du reste, aucune propriété acide ou basique. L'acide sulfurique la dissout sans l'altérer. Avec l'hydrate calcique, elle ne donne pas d'ammoniaque.

M. *Semmola* trouve qu'elle se distingue suffisamment de l'asparagine, par la forme de cristallisation, la propriété de rougir le tournesol, et la forte proportion de carbonate ammonique qu'elle fournit à la distillation sèche. Il ne me semble pas que les données mentionnées dans ce qui précède soient suffisantes pour pouvoir affirmer que ce corps ne soit pas de l'asparagine.

QUERCINE. — M. *Gerber* (1) a découvert, dans l'écorce de chêne, une matière cristallisable particulière qu'il a appelée *quercine*, et qu'il ne faut pas confondre avec celle dont il a été question dans le Rapport 1830, p. 194, éd. s. L'écorce de chêne n'en renferme qu'en faible quantité, de sorte qu'il faut employer plusieurs livres d'écorce pour la préparer.

On fait bouillir dans ce but l'écorce de chêne avec de l'eau acidulée avec $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique, on précipite ensuite l'acide sulfurique et l'acide tannique par du lait de chaux, on filtre, on précipite la chaux par du carbonate potassique, on filtre de nouveau et l'on évapore jusqu'à consistance d'extrait mince, qu'on épuise par de l'alcool à 80 p. 100. On sépare l'alcool par la distillation, on concentre le résidu dans la cornue, et on l'abandonne pendant quelques jours dans un endroit froid. La quercine se dépose, pendant le repos, en cristaux jaunes, qu'on obtient à l'état incolore par de nouvelles cristallisations.

On peut aussi faire bouillir l'écorce avec du lait de chaux, précipiter les sels calciques de la décoction par du carbonate potassique, filtrer et évaporer jusqu'à consistance d'extrait. Le précipité de chaux peut contenir un peu de quercine ; en conséquence, il faut le traiter par de l'alcool à 80 p. 100, qu'on ajoute à l'extrait et qu'on traite ensuite comme plus haut. Toutefois, avant de faire cristalliser, il faut traiter la liqueur par du charbon animal pour la décolorer.

La quercine forme de petits cristaux blancs, inodores et doués d'une saveur excessivement amère. 100 p. d'eau à + 19° en dissolvent 7,3 parties, et l'eau bouillante la dissout en beaucoup plus forte proportion ; l'alcool hydraté en dissout moins que l'eau ; elle est insoluble dans l'alcool anhydre, l'éther et l'essence de térébenthine. L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur orange qui devient brune sous l'influence de la chaleur. On peut cependant retirer une grande partie de quercine en étendant la liqueur avec de l'eau ; toutefois, après cette opération, elle est moins soluble dans l'eau et plus soluble dans l'alcool qu'auparavant. Elle se

(1) Archiv. der Pharm., XXXIV, 167.

dissout dans l'acide nitrique sans le colorer; mais quand on chauffe, elle se décompose; la liqueur devient jaune-rouge et dépose à la longue des flocons jaunes. L'acide chlorhydrique et l'acide acétique dissolvent la quercine, et la déposent pendant l'évaporation à l'état cristallisé. Un alcali étendu et l'eau de chaux dissolvent aussi la quercine; mais si l'on ajoute de l'alcali ou de la chaux, la solubilité de la quercine dans la liqueur diminue, et elle se précipite en partie. La dissolution aqueuse de la quercine n'est pas troublée par une solution de carbonate potassique, par l'oxyde plombique, le nitrate mercureux, le chlorure mercurique, une infusion de noix ne galle ou une dissolution de gélatine.

L'écorce des jeunes branches de chêne ne contient pas de quercine.

Produits de la fermentation alcoolique. — Ferment. — M. *Mitscherlich* (1) a communiqué quelques observations sur le ferment, en vertu desquelles il est convaincu que le ferment est une espèce de champignon, le champignon du ferment, ou plutôt deux espèces, dont l'une est la levûre, et l'autre le ferment ou lie baissière qui constitue le sédiment.

La lie baissière se forme déjà à + 7°, ou à quelques degrés au-dessous; elle est composée de globules arrondis, isolés, de grandeurs différentes, et qu'il n'a jamais trouvés accolés les uns aux autres.

La levûre commence à se former à 25°; elle est composée de plus grandes boules accolées à de plus petites, et qui peuvent se grouper de manière à former des végétations. M. *Mitscherlich* croit qu'elles se multiplient par des bourgeons, tandis que le ferment n'augmente que par la formation de nouvelles boules dans la liqueur. Quand le ferment est vieux, on trouve dans les boules un intérieur grenu, reconnaissable au microscope. Il admet que ces boules crèvent, et que les grains sont des spores qui forment ensuite de nouvelles boules.

M. *Mulder* (2) a examiné la composition chimique du ferment. Il contient 33 p. 100 d'une matière analogue à la protéine, et qui, ainsi que cette dernière, se convertit, sous l'influence du chlore, en chlorite de protéine et trioxyprotéine, et le reste paraît être principalement de la cellulose végétale. J'espère pouvoir rendre compte plus tard d'une recherche détaillée de ce chimiste sur ce sujet. M. *Mulder* émet aussi l'opinion que le ferment est une espèce vivante des dernières classes du règne végétal, et qu'il est formé de cellules simples ou enchevêtrées, à peu près comme le *byssus flos aquæ.*

Cette idée sur la nature du ferment, de le supposer formé d'une plante vivante, n'est point nouvelle; il en a été question plusieurs fois dans les

(1) Pogg. Ann., LIX 97.
(2) Correspondance privée.

Rapports précédents. C'est un point important qui mérite d'être étudié d'une manière décisive. Il est clair que, lorsque des produits de corps organisés se décomposent dans l'eau, et que des matières dissoutes se précipitent, ces dernières doivent affecter une forme, et que, comme plusieurs d'entre elles n'affectent pas des formes géométriques régulières, il doit en résulter d'autres formes dépendantes de la nature de ces corps, qui influe aussi dans la nature vivante à l'égard de la détermination de ces formes, d'où il est tout naturel qu'elles imitent les formes les plus simples des productions de la vie végétale. Cependant la forme seule ne constitue pas encore la vie. Il doit y avoir une limite entre la forme des molécules, telles que sont celles qu'on trouve dans un corps vivant et dans un corps qui a des organes d'assimilation et de reproduction. Si l'on ne cherche pas à déterminer cette limite sans prévention, et que l'on se représente que tant qu'il se forme des précipités celluleux dans une liqueur par la métamorphose qu'elle éprouve, cela indique la présence de plantes imparfaites, mais vivantes, qui se reproduisent incessamment, on introduit une grave erreur dans la science. Sans contredit, il est très difficile de ne pas se prononcer, quand on voit, à l'aide du microscope, de nouvelles formations continues; mais celui qui doute le plus longtemps arrive toujours, dans les questions de ce genre, au résultat le plus sûr.

PRÉPARATION DE L'ÉTHER. — Dans le développement de la préparation de l'éther au moyen de l'acide sulfurique, par M. *Mitscherlich*, ce dernier a montré que la production de l'éther était due à une influence catalytique de l'acide, et que l'on peut disposer l'opération de telle manière que l'eau et l'éther, qui se forment simultanément sous cette influence, distillent ensemble. M. *Liebig*, qui attribue l'éthérification à l'affinité chimique seule, a répondu à cela que, si l'expérience de M. *Mitscherlich* pouvait réussir avec l'alcool anhydre, elle ne réussissait point avec l'alcool hydraté, dont l'eau reste avec l'acide et en abaisse le point d'ébullition au-dessous de la température nécessaire pour la formation de l'éther. Là-dessus, M. *Mitscherlich* a répliqué, ainsi qu'il a été dit dans le Rapport 1842, p. 280, que l'alcool à 80 p. 100 pouvait être converti de la même manière en gaz élayle et en eau, quand on emploie de l'acide sulfurique dilué, dont le point d'ébullition est + 160°.

En attendant, comme cette méthode de préparer l'éther est la plus avantageuse, M. *Fownes* (1) a soumis l'opinion de M. *Liebig* à un nouvel examen et a préparé de l'éther, suivant la méthode que ce dernier avait réfutée, en employant de l'alcool de 0,836 D. Il a trouvé que l'éthérification s'opérait facilement et d'une manière continue. Il a laissé marcher l'opération pendant quinze heures, a obtenu de l'éther et de l'eau, ainsi que

(1) Phil. Mag., XXXIII, 386.

l'avait indiqué M. *Mitscherlich* et l'acide restant, bien qu'un peu noirci, n'avait nullement perdu son pouvoir éthérifiant.

NITRATE ÉTHYLIQUE. — On sait qu'on n'avait pas pu réussir jusqu'ici à préparer une combinaison d'acide nitrique et d'oxyde éthylique, parce que les éléments de l'alcool réagissent sur l'acide nitrique, d'où il résulte du nitrite éthylique. M. *Millon* (1) a réussi à produire cette combinaison, et cela, non par une circonstance fortuite, mais par un raisonnement logique. L'urée, comme on sait, se combine avec l'acide nitrique, et n'est nullement altérée dans cette combinaison par un excès d'acide nitrique pur; mais la présence d'acide nitreux détruit l'urée immédiatement, qui entraîne aussi la destruction de l'acide nitreux. M. *Millon* a supposé que, si l'on ajoutait du nitrate d'urée à un mélange d'acide nitrique et d'alcool, l'acide nitreux qui pourrait résulter de l'action catalytique de l'acide nitrique sur l'alcool serait détruit par l'urée, cesserait par conséquent de réagir sur les éléments de l'alcool, et que l'oxyde éthylique, ne rencontrant pas d'autre acide que l'acide nitrique, se combinerait avec ce dernier et donnerait naissance à la combinaison cherchée ; cette prévision s'est en effet réalisée.

On mélange dans ce but des poids égaux d'acide nitrique de 1,401 D et d'alcool de 0,835 D, en n'employant pas à la fois plus de 120 à 130 gram. du mélange, auquel on ajoute 1 à 2 gr. de nitrate d'urée, qui ne doit pas nécessairement être incolore, mais qui en revanche doit être exempt de chlorures; l'acide ne doit contenir ni acide chlorhydrique ni acide nitreux.

On distille à une douce chaleur les $\frac{1}{3}$ du liquide, et l'on arrête l'opération. La distillation marche tranquillement, et produit d'abord de l'alcool, comme cela arrive ordinairement, puis l'éther augmente peu à peu, et l'on aperçoit des gouttes qui tombent au fond du produit. Si l'on prolonge trop la distillation, il arrive un moment où il y a une réaction tumultueuse, qu'on peut prévenir facilement en interrompant l'opération dès qu'on aperçoit de petites paillettes cristallines de nitrate d'urée se déposer dans le résidu de la cornue.

Il ne reste plus qu'à purifier l'éther de la manière ordinaire pour lui enlever l'alcool, l'acide libre et l'eau.

L'éther est composé de $C^4 H^{10} O + \dddot{N}$. Il est incolore ; l'odeur en est agréable et très différente de celle du nitrite éthylique ; la saveur en est douce et laisse un goût amer. La pesanteur spécifique en est 1,112 à 17°, le point d'ébullition 85°. Il brûle avec une flamme blanche très lumineuse. Le gaz peut être enflammé, et brûle souvent sans explosion ; mais quand, dans la détermination de la densité du gaz de cet éther, M. *Millon*

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 233.

a cherché à fondre le bout du tube, il a fait explosion. Il est entièrement insoluble dans l'eau ; mais il se dissout dans l'alcool, d'où une fort petite quantité d'eau le précipite. Une dissolution aqueuse de potasse caustique ne le décompose pas, mais une dissolution alcoolique produit immédiatement du salpêtre. L'acide nitrique concentré le décompose, mais ne donne pas lieu à un acide nitro-vinique. Il se dissout dans quatre parties d'acide sulfurique, si l'on ajoute l'éther par petites portions, en ayant soin que l'acide ne s'échauffe pas ; mais le mélange ne tarde pas à dégager des vapeurs rutilantes, l'éther se détruit, et l'acide noircit. L'acide chlorhydrique le décompose, et forme de l'eau régale. Le chlore le détruit aussi. Il dissout l'iode, et prend une belle couleur violette.

NITRITE ÉTHYLIQUE. — M. *Pedroni* jun. (1) prescrit comme une méthode sûre de préparer le nitrite éthylique, de mélanger 9 p. d'alcool avec 8 p. d'acide sulfurique, d'y dissoudre 11 p. de nitrate ammonique cristallisé et de distiller le mélange. La distillation marche régulièrement, même en grand et à feu nu. Le produit de la distillation est un mélange de l'éther avec un peu d'aldéhyde et d'eau, et le résidu dans la cornue est du sulfate ammonique.

BISULFACÉTATE ÉTHYLIQUE. — M. *Melsens* (2) a trouvé que l'acide sulfacétique peut se combiner avec l'oxyde éthylique, de la même manière que l'acide sulfurique libre, et former du bisulfacétate éthylique, qu'on obtient en faisant passer du gaz acide chlorydrique sec dans de l'alcool anhydre qui tient du sulfacétate argentique en suspension. Le chlorure argentique se précipite, et la nouvelle combinaison reste en dissolution dans la liqueur. Après avoir séparé le chlorure éthylique de la dissolution alcoolique, on ajoute du carbonate argentique, pour saturer l'acide libre, et l'on obtient dans la dissolution le sel double d'oxyde éthylique et d'oxyde argentique, dont la composition s'exprime par la formule $(C^2 H^2 O + C^4 H^{10} O \dddot{S}) + (C^2 H^2 O + \dot{A}g \dddot{S})$. Il n'a pas encore publié d'autres détails sur les propriétés de ces combinaisons.

ACTION DU CHLORE SUR LES ÉTHERS. — M. *Cahours* (3) a examiné l'action décomposante du chlore sur deux éthers qui n'avaient pas encore été soumis à ce traitement, savoir, le carbonate et le succinate éthylique.

Il a aussi fait une nouvelle analyse du carbonate éthylique, et a obtenu exactement les mêmes résultats qu'avait obtenus M. *Ettling*, auquel la découverte de cet éther est due, savoir, $C^4 H^{10} O + \ddot{C}$.

Quand on fait passer un courant de chlore sec dans du carbonate éthy-

(1) L'Institut, n° 11, p. 349.

(2) Bulletin de l'Acad. royale des Sciences et Belles-Lettres de Bruxelles, t. IX, part. 1, p. 301.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 291 ; et Ann. de Chim. et de Phys., IX, 201.

lique, le chlore se dissout avec production de chaleur, et donne lieu, au bout de quelques instants, à un dégagement abondant de gaz chlorhydrique. Pour que la réaction du chlore soit complète, il faut maintenir l'éther à la température de 70° à 80°. A la lumière diffuse il se forme *une* combinaison, et sous l'influence des rayons directs du soleil il s'en forme *une autre* qui renferme plus de chlore. Lorsqu'à la lumière diffuse le chlore n'est plus absorbé, on enlève l'excès de chlore en faisant passer dans le liquide un courant de gaz acide carbonique sec, et quand celui-ci n'entraîne plus de chlore, on traite le liquide de la manière ordinaire pour en séparer l'acide chlorhydrique et l'eau.

La nouvelle combinaison est un liquide incolore, d'une odeur piquante, plus pesant que l'eau, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. On peut le distiller sans qu'il se décompose; le chlore sec sous l'influence de la lumière diffuse ne l'altère pas, même en l'y exposant pendant un mois; l'analyse élémentaire a donné :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone . . .	23,36	5	23,47
Hydrogène. . .	2,40	6	2,35
Chlore . . .	55,48	4	55,33
Oxygène. . .	18,76	3	18,85

D'après les opinions métaleptiques, la composition de cette nouvelle combinaison est représentée par la formule :

$$C^4 \begin{matrix} H^6 \\ Cl^4 \end{matrix} O + \ddot{C};$$

elle contient un oxyde éthylique, dans lequel 4 at. d'hydrogène sont remplacés par 4 at. de chlore, sans produire de changement dans les caractères essentiels de l'oxyde éthylique.

Pour ceux qui n'admettent pas cette théorie peu probable, cette combinaison est formée de 1 at. de surchlorure carbonique et de 1 at. d'acide acétique anhydre $= C\,Cl^2 + C^4\,H^6\,O^3$. Le carbone de l'acide carbonique a échangé l'oxygène contre du chlore, il s'est formé de l'acétyle par la soustraction de 4 at. d'hydrogène de l'oxyde éthylique, et l'acide acétylique s'est emparé de l'oxygène mis en liberté par l'acide carbonique.

L'on n'a point examiné la réaction que produirait sur ce corps une dissolution alcoolique ou aqueuse d'hydrate potassique; ce qui aurait pu conduire cependant à des résultats intéressants.

Quand on fait passer du chlore sec dans cette combinaison, sous l'influence des rayons solaires, elle dégage de nouveau du gaz acide chlorhydrique, et l'on peut ainsi convertir 10 gr. de substance en 3 ou 4 jours

en une masse solide et cristallisée. Ce nouveau corps se décompose quand on le dissout dans l'alcool ou dans l'éther; du moins, on ne peut plus l'obtenir à l'état cristallisé, il forme ensuite une masse visqueuse. Il faut en conséquence l'exprimer dans du papier joseph, le laver pour enlever les dernières traces non altérées de la combinaison précédente, l'exprimer de nouveau et le faire sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique. On l'obtient de cette manière sous la forme d'aiguilles cristallines d'un blanc de neige, et douées d'une faible odeur.

D'après l'analyse, il est composé de :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone . . .	12,78	5	12,98
Chlore. . . .	76,69	10	76,62
Oxygène . . .	10,37	3	10,40
Hydrogène . .	0,16	—	

Dans deux autres analyses, on a obtenu 0,23 p. 100 d'hydrogène qu'on a négligé.

Ici nous avons un exemple de métalepsie dans lequel, sans changement essentiel dans les caractères, tout l'hydrogène est remplacé par du chlore $C^4 Cl^{10} O + \ddot{C}$. Ceux qui, comme moi, ne sont pas partisans de cette opinion, peuvent l'envisager comme une combinaison de deux oxychlorures carboniques $= (CO^2 + 2\ C\ Gl^2) + (CO + C\ Gl)$.

Quand on traite l'éther succinique par du chlore à la lumière diffuse tant qu'il en absorbe, et qu'ensuite on l'expose dans un ballon aux rayons solaires, il se convertit au bout de quelques jours en une masse cristalline, analogue à celle que nous venons de décrire. Par cette réaction, il se forme de l'acide chlorhydrique en abondance. On l'exprime ensuite dans du papier joseph; on la lave avec un peu d'éther; on l'exprime de nouveau; puis on la dissout dans de l'éther, qui la fournit à l'état cristallisé.

Cette combinaison forme des aiguilles enchevêtrées d'un blanc de neige, qui ont une odeur analogue à celle de la combinaison précédente; elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther, surtout à l'aide de la chaleur, mais elle s'altère (pourquoi la fait-on alors cristalliser dans l'éther?). Elle fond à 115° ou 120°, et sublime à une température supérieure; mais elle éprouve une décomposition partielle. Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	15,37	16	15,45
Hydrogène . .	0,20	2	0,16
Chlore. . . .	74,25	26	74,09
Oxygène . . .	10,18	8	10,30

Dans d'autres analyses, on a obtenu 0,19 et 0,22 p. 100 d'hydrogène.

Bien qu'on ait négligé l'hydrogène dans la combinaison précédente, on en a tenu compte ici comme étant essentiel, et il en est résulté un éther hydraté.

M. *Cahours* accumule autant de preuves qu'il en peut trouver pour établir l'idée que l'acide succinique est un acide bibasique, et que ce que nous considérons comme 2 at. d'acide succinique hydraté ne forme qu'un seul atome $= C^8 H^6 O^5 + 3 \dot{H}$. (Comp. avec le résultat de M. *Döpping*, page 198.)

Le succinate éthylique est, d'après cela, $2 C^4 H^{10} O + C^8 H^6 O^5 + \dot{H}$, et contient 1 at. d'eau qui ne se trouve pas généralement dans les éthers. Si maintenant tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par du chlore, on obtient $2 C^4 Cl^{10} O + C^8 H^6 O^5 + \dot{H}$.

Il est évident que la composition de ce corps ne peut pas être exprimée par cette formule, puisque toutes les circonstances prouvent que l'acide succinique n'est pas composé de cette manière. Si l'on néglige l'hydrogène à l'égard de la combinaison précédente, il faut aussi le négliger ici, ou inversement il faut l'admettre dans les deux cas. Il est impossible, sans une nouvelle recherche plus exacte, d'avancer une opinion sur la nature de cette combinaison. La forme la plus simple qu'on puisse lui attribuer serait :

	at.	calculé.
Carbone. . .	4	16,411
Chlore. . . .	6	72,647
Oxygène . .	2	10,942

$= C^2 Cl^3 + 2 CO$ ou $C Cl^2 \dot{C} + C Cl \dot{C}$; mais les résultats analytiques en diffèrent de 1,4 p. 100 en plus pour le chlore et de 1 p. 100 en moins pour le carbone. Quelque grande que soit la probabilité qu'on obtienne une combinaison simple de carbone, de chlore et d'oxygène, lorsque la réaction du chlore est complète, on ne peut cependant pas l'admettre avant que les analyses la mettent clairement en évidence.

SUR-IODIDE FORMYLIQUE. — M. *Bouchardat* (1) a attiré l'attention sur la nécessité d'employer la chaleur, pour obtenir la substitution la plus complète dans la préparation du sur-iodide formylique. Pour le préparer, on dissout ordinairement de l'iode dans l'alcool jusqu'à saturation, puis l'on ajoute peu à peu de l'hydrate potassique jusqu'à ce que la couleur ait disparu ; alors on précipite le sur-iodide par l'eau. Si, au contraire, l'on opère à 16° ou 20°, on en obtient beaucoup moins, selon M. *Bouchardat*, et au lieu de sur-iodide, il se forme de l'acétate éthylique. Quand on chauffe la dissolution à 60° en ajoutant la potasse, on obtient peu d'éther, et la plus forte porportion de sur-iodide formylique.

(1) Journ de Pharm. et de Chim., IV, 18.

M. *Bouchardat* dissout de l'iode et de l'iodure potassique dans l'alcool, chauffe la dissolution à 60°, et ajoute ensuite l'hydrate potassique.

HUILE DE POMMES DE TERRE. — M. *Dœbereiner* (1) a confirmé l'observation de M. *Cahours* que l'huile de pommes de terre exempte d'alcool se convertit en acide valérique, quand on la mélange avec du noir de platine, et qu'on l'expose dans une atmosphère d'oxygène (Comp. Rapp. 1841, pag. 211). Il a trouvé, en outre, qu'on peut améliorer considérablement l'eau-de-vie de pommes de terre, souillée par cette huile, en la mélangeant avec un peu d'acide sulfurique et d'acide acétique, et l'abandonnant quelque temps à elle-même, parce que l'huile, qui au fond est un alcool, se convertit en un éther, l'acétate amylique, qui a une odeur agréable de fruits mûrs.

Il a remarqué une odeur bien prononcée d'acide valérique dans les fabriques de vinaigre par le procédé expéditif, et dans lesquelles on emploie l'eau-de-vie de pommes de terre.

M. *de Koninck* (2) croit avoir produit, au moyen d'huile de pommes de terre, de sulfide carbonique et d'hydrate potassique solide, un sel double de potasse et d'oxyde amylique avec le sulfide carbonique, analogue à ceux que nous connaissions auparavant avec l'oxyde cétylique (Rapp. 1842, pag. 390) et l'oxyde éthylique. La poudre de potasse devient jaune, acquiert un plus grand volume, et la liqueur décantée dépose par l'évaporation une petite quantité du sel dissous en aiguilles cristallines jaune-paille. Si ce sel est composé d'une manière analogue à ceux qui ont été nommés plus haut, il est formé de $\dot{K}\overset{\prime\prime}{C} + C^{10}H^{22}O\overset{\prime\prime}{C}$; il est très soluble dans l'eau, et moins soluble dans l'alcool et dans l'huile de pommes de terre. Des recherches plus circonstanciées ont été annoncées pour paraître prochainement.

PRODUITS DE LA FERMENTATION ACIDE. MÈRE DU VINAIGRE. — M. *Mulder* (3) a examiné la mère du vinaigre, ou la masse gélatineuse à laquelle le vinaigre donne souvent lieu. M. *Mulder* croit qu'elle est une plante de moisissure qui appartient aux *mycoderma* de M. *Persoon*, ou aux *hygrocrocis* de M. *Agardh*. Il n'y a pas trouvé d'organes analogues à ceux des sporidies sphériques. Quand on la laisse égoutter et sécher sur du papier joseph, elle se réduit en une pellicule mince et transparente, sans odeur ni saveur. L'eau bouillante et l'alcool n'en dissolvent pas trace. Après la calcination, elle laisse des cendres. Soumise à la distillation sèche, elle produit une liqueur acide d'où la potasse dégage de l'ammoniaque. L'acide

(1) Jahrb. der pr. Pharm. VII, 93.

(2) Bulletin de l'Académie des Sciences et Belles-Lettres de Bruxelles, IX, part. II, p. 546.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 407, et Sheikund. Onderzoek., I. 539.

sulfurique ne l'attaque pas à la température ordinaire ; mais il lui communique une couleur rouge, qui passe ensuite au noir, et la décompose à l'aide de la chaleur. Elle colore l'acide nitrique en jaune, et s'y dissout lentement sous l'influence de la chaleur.

Il en a analysé trois échantillons différents. L'un d'eux avait été formé dans du vinaigre, dans lequel on conservait des groseilles rouges, et les deux autres dans du vinaigre qui contenait des concombres.

Voici les résultats des analyses, C = 75,12 :

	1.	2.	3.	at.	calculé.
Carbone. . . .	46,158	46,299	46,414	136	46,151
Hydrogène. . .	6,510	6,520	6,500	230	6,483
Nitrogène. . .	—	—	3,870	10	3,999
Oxygène. . . .	—	—	42,740	96	43,367

Le résultat rationnel est :

1 at. de protéine. . . . . . . $= 40C + 62H + 10N + 12O$
4 at. de cellulose $C^{24} H^{42} O^{21} \times 4 = 96C + 168H + \quad + 84O$
$= 136C + 230H + 10N + 96O$

La mère du vinaigre, ou générateur, se forme dans le vinaigre ordinaire, quelles que soient les substances organiques au moyen desquelles on l'ait préparé, mais jamais dans le vinaigre de bois. La protéine vient de la matière congénère avec la protéine, ou le ferment, qui est dissoute dans la liqueur qui s'acidifie, et l'acide acétique se convertit en cellulose par la réaction suivante :

6 at. de $C^4 H^6 O^3 = 24C + 36H + 18O$
se combinent avec 3 at. d'eau $= 6H + 3O$
$= 24C + 42H + 21O$

ce qui indique que l'acide acétique se détruit au fur et à mesure que la mère du vinaigre se forme.

M. *Mulder* s'est assuré de l'exactitude de la composition que nous avons mentionnée, en faisant bouillir la mère du vinaigre, soit avec de l'hydrate potassique, soit avec l'acide acétique, qui dissolvaient la protéine et laissaient un résidu qui était de la cellulose. Le cyanure jaune précipite la protéine de la dissolution dans l'acide acétique.

Acide butyrique formé par la fermentation du sucre. — Dans le Rapport 1842, p. 132, j'ai rendu compte d'un nouvel acide, que M. *Noellner* avait obtenu par la fermentation des produits de la lie de vin, et qui s'est trouvé être un mélange d'acide acétique et d'acide butyrique.

MM. *Pelouze* (1) et *Gélis* ont montré qu'on peut préparer l'acide butyrique directement par la fermentation acide du sucre, et qu'on peut l'obtenir ainsi en quantité aussi considérable qu'on le désire. On ajoute à une dissolution de sucre, qui marque 10 degrés, un peu de caséine, et la quantité de craie nécessaire pour saturer tout l'acide butyrique qui peut se former, et l'on expose le mélange dans un flacon fermé, muni de tubes de dégagement pour les gaz, à un endroit dont la température se maintient entre 25 et 30°. La masse éprouve une série de modifications différentes; elle entre, en premier lieu, en fermentation visqueuse; celle-ci passe à la fermentation lactique, et cette dernière à la fermentation butyrique. Il n'est pas rare que l'une de ces dernières commence avant que la précédente soit terminée. Le dégagement de gaz devient de plus en plus abondant; l'acide carbonique est mélangé, au bout d'un certain temps, avec du gaz hydrogène, et la présence de ce dernier indique que la formation d'acide butyrique commence. Quand cette dernière est en pleine activité, le gaz hydrogène monte à $\frac{1}{3}$ du gaz acide carbonique qui se dégage. Lorsqu'au bout de quelques semaines il ne se dégage plus d'hydrogène, l'opération est terminée, et la dissolution ne renferme pour ainsi dire que du butyrate calcique.

Je ferai observer que lorsque la fermentation lactique précède la fermentation butyrique, il paraîtrait que c'est le lactate calcique qui se réduit, par la fermentation, en butyrate calcique. Ceci s'accorderait en ce sens avec les expériences de M. *Noellner*, citées plus haut, que c'était principalement par la fermentation de tartrate calcique qu'il obtenait un mélange d'acide acétique et d'acide butyrique. MM. *Pelouze* et *Gélis* ne décident point si l'addition de carbonate calcique est une condition nécessaire à la formation de l'acide butyrique, ou bien si le but est simplement de saturer un acide dont la quantité toujours croissante pourrait empêcher la fermentation acide. Il paraît que c'est dans ce dernier but qu'ils ont ajouté de la craie; mais il est évident que la craie peut exercer en outre une influence essentielle sur la réaction; et il vaudrait bien la peine d'examiner ce que l'on obtiendrait en soumettant à une fermentation analogue un mélange de lactate calcique et de caséine.

Cette fermentation réussit beaucoup mieux en grand que sur de petites quantités; on opérait sur des quantités telles, qu'on obtenait chaque fois 20 ou 25 kilogrammes de butyrate calcique.

Pour isoler et purifier l'acide butyrique, on arrosait 1 kilogramme de butyrate calcique avec 3 à 4 kilog. d'eau et 300 à 400 gr. d'acide chlorhydrique brut; on soumettait la liqueur acide à la distillation, et on ne recueillait que 1 kilog. En dissolvant du chlorure calcique fondu dans le

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 241.

produit de la distillation, le sel absorbait l'eau, l'acide chlorhydrique et un peu d'acide acétique, et l'acide butyrique surnageait. On décantait ce dernier dans une cornue tubulée, et on le distillait avec un thermomètre introduit par la tubulure, pour recueillir séparément ce qui passait à la distillation, tant que le point d'ébullition n'avait pas atteint 164°, parce que, jusqu'à ce moment, l'acide butyrique qui distille est mélangé avec de l'eau. Tout ce qui passe ensuite est de l'acide butyrique, et le liquide dans la cornue conserve à peu près le même point d'ébullition. L'on interrompait l'opération lorsqu'il ne restait qu'un faible résidu coloré, qui était composé d'acide butyrique, souillé par un peu de chlorure calcique et de butyrate calcique.

On a ensuite chauffé le produit de la distillation jusqu'à l'ébullition, pour en chasser une petite quantité d'acide chlorhydrique, et après une nouvelle distillation, on l'a obtenu à l'état de pureté parfaite.

Toutes les comparaisons qu'on a faites entre cet acide et ses sels, et l'acide butyrique de beurre et ses sels, ont prouvé d'une manière évidente que c'est bien le même acide.

Les données varient sur la composition de l'acide butyrique. Il a été question, dans le Rapport précédent, p. 379 et 386, de ce que M. *Bromais* et M. *de Jongh* ont été conduits, par l'analyse, à la formule $C^8 H^{12} O^3 + \dot{H}$ pour l'acide butyrique. MM. *Pelouze* et *Gélis* déclarent néanmoins que cette formule y suppose deux atomes d'hydrogène de moins qu'il n'en contient, et qu'ils ont été conduits à la formule $C^8 H^{14} O^3 + \dot{H}$, tant par l'analyse de l'acide que par celle de ses sels. (Voyez plus bas, dans la chimie animale, les acides volatils du beurre.)

La formation de l'acide butyrique au moyen du sucre s'explique très facilement : 1 at. de sucre de canne $C^{12} H^{22} O^{11}$, et 3 at. d'eau, ou bien 1 at. de sucre de raisin $C^{12} H^{28} O^{14}$, se convertissent en :

1 at. d'acide butyrique hydraté .	=	$8C + 16H + 4O$
4 at. d'acide carbonique. . . .	=	$4C + 8O$
2 at. d'eau.	=	$4H + 2O$
8 at. d'hydrogène.	=	$8H$
	=	$12C + 28H + 14O$

Ces formules mettent, sans contredit, le résultat final en évidence; mais, comme la formation d'acide lactique précède celle de l'acide butyrique, et que le premier, à l'état hydraté, est $C^6 H^{10} O^5 + \dot{H}$, on voit aussi que 2 at. d'acide lactique hydraté et 4 at. d'eau font $C^{12} H^{28} O^{14}$; de sorte que l'on peut dire que 2 at. d'acide lactique hydraté se divisent en 1 at. d'acide butyrique, 4 at. d'acide carbonique et 8 at. d'hydrogène.

Ces chimistes ont profité de la quantité considérable d'acide butyrique qu'ils avaient à leur disposition pour en faire une description complète, dont je reproduirai le plus essentiel.

L'*acide butyrique* est un liquide incolore, limpide, très fluide, doué à la fois de l'odeur du beurre rance et de l'acide acétique concentré, et d'une saveur acide brûlante. Il lève des cloches sur la peau, comme l'acide acétique. La pesanteur spécifique en est 0,963 à 15°. Il ne se solidifie pas à — 20°. Il bout à 164° et dégage une vapeur qui brûle avec une flamme bleue quand on l'allume. L'acide butyrique se mélange avec l'acide sulfurique sans en être altéré; par la distillation, on peut en séparer la majeure partie sans altération; une petite quantité est décomposée. Il absorbe le gaz chlore avec avidité en dégageant de l'acide chlorhydrique, et se convertit en acide oxalique cristallisé et en un acide liquide qui n'a pas encore été décrit. L'iode s'y dissout; une dissolution d'iode dans l'acide butyrique saturée à chaud, dépose l'iode à l'état cristallisé, par le refroidissement. L'iode lui fait bien éprouver une légère modification, puisqu'il donne lieu à de l'acide iodhydrique.

Le *butyrate barytique* contient 4 at. d'eau de cristallisation (M. *de Jongh* n'en indique que 1 atome, Rapp. 1843, p. 386). Il fond à 100° sans perdre de son poids, et se fige par le refroidissement en produisant une masse transparente comme le verre. Il tournoie à la surface de l'eau en s'y dissolvant.

Le *sel calcique* se distingue par la propriété de sa solution aqueuse, froide et saturée, de déposer, sous l'influence de l'ébullition, la majeure partie du sel en prismes transparents. M. *Chevreul* avait déjà signalé cette propriété à l'égard du sel calcique, dont l'acide avait été préparé au moyen du beurre.

Le *sel magnésique* cristallise en lames incolores micacées, qui ressemblent à l'acide borique. Elles contiennent 5 at. d'eau, qu'elles perdent aisément sous l'influence de la chaleur.

Le *sel plombique* neutre se précipite sous la forme d'un liquide épais, quand on mélange de l'acide butyrique avec une solution d'acétate plombique, et se laisse laver facilement par décantation. Il reste longtemps à l'état liquide. A 130°, il devient anhydre.

Le *sel cuivrique* est un précipité bleu-verdâtre. On peut l'obtenir à l'état cristallisé en le dissolvant dans l'eau bouillante. Les cristaux qui se déposent sont le sel neutre combiné avec 2 at. d'eau, dont l'un s'échappe sous l'influence de la chaleur, et dont l'autre ne se dégage que quand le sel se décompose.

Les *sels mercureux* et *argentique* sont blancs et feuilletés, et ressemblent parfaitement, quant à l'extérieur, aux acétates.

Le *butyrate éthylique* s'obtient avec la plus grande facilité. On dissout

2 p. d'acide butyrique dans 2 p. d'alcool, et l'on ajoute peu à peu 1 p. d'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffe et le liquide se sépare en deux couches, dont l'une, la plus légère, est le butyrate éthylique, et dont l'autre, qui est au-dessous, est formée d'acide sulfurique, d'alcool et d'eau. On peut ajouter préalablement à l'alcool son poids d'eau, sans que cela empêche la formation du butyrate éthylique, qui a lieu également bien. On lave l'éther avec de l'eau, on le sèche avec du chlorure calcique et on le distille. Il est incolore, très fluide, d'une odeur d'ananas (1) agréable, très inflammable et peu soluble dans l'eau ; il se dissout, au contraire, en toutes proportions dans l'alcool et l'esprit de bois. Il bout à 110° ; la densité de son gaz est 4,04, ce qui prouve qu'un atome correspond à 4 volumes de vapeur d'éther butyrique.

La potasse le décompose lentement, avec le concours de l'ébullition, en alcool et en butyrate potassique.

Le *butyrate méthylique* s'obtient de la même manière et avec la même facilité. Il est incolore, très fluide, d'une odeur qui rappelle celle de l'esprit de bois, inflammable, presque insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'esprit de bois. Il bout à 102° ; la densité de sa vapeur est 3,52 ; 4 volumes correspondent à 1 atome.

Le *butyrate lipylique*, la butyrine artificielle, s'obtient en chauffant un mélange d'acide butyrique et de glycérine avec de l'acide sulfurique, ou bien en faisant absorber à ce mélange de l'acide chlorhydrique. Quand on ajoute de l'eau, le butyrate lipylique ou la butyrine se sépare sous la forme d'une huile. Par la saponification de cette dernière avec un alcali, on obtient un butyrate et de la glycérine.

Cette combinaison est le premier exemple d'une combinaison artificielle de l'oxyde lipylique et d'un acide ; j'espère que ce ne sera pas le seul. Dans le Rapport précédent, p. 232, nous avons vu que la formation de la glycérine prouve que cette dernière se comporte comme un alcool, et ici l'on voit encore qu'elle se décompose d'une manière analogue en oxyde lipylique et en eau. Il reste maintenant à trouver les corps qui exercent le mieux l'action catalytique, et, sous ce rapport, le chlorure zincique mériterait d'être examiné, parce qu'il agit moins fortement sur les acides que l'acide sulfurique concentré. Cette expérience confirme pleinement l'opinion émise par M. *Chevreul*, à l'occasion de ses premiers essais sur la composition des corps gras, que ces derniers sont d'une nature analogue aux éthers.

PRODUITS DE LA PUTRÉFACTION. — DES ÉLÉMENTS ORGANIQUES DE LA

(1) L'odeur désagréable de vieux fromage que répand l'éther butyrique de M. *F. Simon* est due, selon toute probabilité, à une matière odorante qu'on n'a pas séparée, et qui résulte de caséine modifiée.

TERRE ARABLE ET DE LEUR ORIGINE. — M. *Mulder* (1) a publié la continuation de ses expériences sur la nature des restes organiques qui se trouvent dans le terreau, et dont il a été question dans le Rapport 1841, p. 214 à 227. Ce travail traite de plusieurs substances organiques contenues dans la terre cultivée, et qu'on n'avait pas examinées dans les expériences précédentes, en particulier l'acide crénique et l'acide apocrénique, et du genre de métamorpose qu'éprouvent les éléments généraux du règne végétal pour leur donner naissance.

M. *Mulder* déclare ouvertement que ces matières sont absorbées sous la forme de sels par les racines des plantes, qu'elles se métamorphosent dans les plantes pour former les éléments de ces dernières, et que, de cette manière, elles contribuent essentiellement à la nourriture des plantes. Il combat, sous ce point de vue, les opinions de M. *Liebig*, qui admet qu'elles ne sont utiles aux plantes, qu'en tant qu'elles se convertissent en acide carbonique et en ammoniaque, qui, combinés avec l'eau, constituent, selon lui, les seules matières qui servent à la nutrition des plantes. Il a examiné d'une manière particulière les données de M. *Liebig* sur la manière dont les plantes se pourvoient du nitrogène nécessaire à leur développement, et a trouvé qu'elles sont erronées. Ce problème de chimie est d'une si grande importance, que je citerai ici les données de M. *Liebig* et leur réfutation par M. *Mulder*.

M. *Liebig* a déclaré (2) qu'un terrain non fumé reçoit tout le nitrogène nécessaire aux plantes qu'il porte, sous forme d'ammoniaque, de l'atmosphère ambiante, et il le prouve par le calcul. D'après ce chimiste, 487 mètres cub. d'air atmosphérique, à la température et sous la pression ordinaires, contiennent environ 767 grammes d'eau à l'état de vapeur. Ceci est une erreur de calcul; le véritable nombre est 7723,8 grammes c'est-à-dire 10 fois plus. Dans la supposition de 767 gr., 20,800 pieds cub. d'air saturé d'humidité peuvent rendre 1 livre d'eau. Cette livre d'eau, en se condensant, doit précipiter avec elle, à l'état de dissolution, toute l'ammoniaque contenue dans l'air. M. *Liebig* admet que cette masse d'air contient $\frac{1}{4}$ de grain d'ammoniaque, d'où il résulte que cette livre d'eau doit contenir $\frac{1}{4}$ de grain d'ammoniaque. Bien que cette quantité d'ammoniaque contenue dans l'eau soit à peine appréciable par nos réactions, elle dépasse cependant considérablement la quantité qui serait nécessaire pour pourvoir les plantes de nitrogène; car, d'après les calculs udométriques, il tombe en moyenne 2 $\frac{1}{2}$ millions de livres d'eau annuellement sur une étendue de terrain de 2,500 mètres carrés; et si chaque livre de cette eau contient $\frac{1}{4}$ de grain d'ammoniaque, la terre reçoit 80 livres d'ammoniaque, conte-

(1) Scheikundije Onderzoekingen, II, 76.
(2) Traité de Chimie organique, t. I, introduction, p. CI.

tant 65 livres de nitrogène, quantité qui est de beaucoup supérieure à la quantité de nitrogène que les plantes qui recouvrent cette étendue de terrain assimilent annuellement.

M. *Mulder* répond à cela que la supposition que chaque livre d'eau qui tombe de l'air renferme $\frac{1}{4}$ de grain d'ammoniaque n'est qu'une hypothèse arbitraire. A en juger par les données de M. *Liebig*, ce chimiste n'a jamais examiné la *quantité* d'ammoniaque contenue dans l'eau de pluie ($\frac{1}{4}$ de grain par litre est loin d'échapper à nos réactions. 4 livres d'eau de pluie mélangées avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure platinique ont donné 13 grains de chlorure platinico-ammonique; ce qui prouve qu'en supposant $\frac{1}{12}$ de grains d'ammoniaque par livre on obtiendrait 3 $\frac{1}{4}$ grains de chlorure double pour 4 livres d'eau). Il a seulement prouvé que « l'ammoniaque est sans aucun doute un des éléments de l'eau qui tombe sur le laboratoire de Giessen, circonstance à laquelle personne n'avait fait attention avant lui. » Par la même raison et avec plus de probabilité, on pourrait supposer que l'eau de pluie renferme moins d'ammoniaque, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ de grain, par exemple; de cette manière on diminue la quantité d'eau qui tombe annuellement sur 2,500 m. c. de terrain, et on la réduit à 40, 20 et 10 livres. Tout dépend finalement de savoir combien il en tombe, et tant que cette quantité n'aura pas été déterminée par des expériences exactes, tous les calculs sont et resteront sans fondement.

Les assertions de M. *Liebig* sont entachées en outre d'une autre erreur qui consiste à admettre, par le calcul, la même quantité d'ammoniaque dans toute l'eau qui tombe sous forme de pluie. En supposant que la quantité d'ammoniaque contenue dans l'atmosphère soit réellement aussi considérable qu'il l'admet, il est évident que ce n'est que la première livre d'eau qui tombe de 20,800 pieds cubes d'air qui peut renfermer cette quantité de $\frac{1}{4}$ de grain d'ammoniaque par livre, et que l'eau qui tombe par une pluie de plusieurs heures, de plusieurs jours, ou même de plusieurs semaines, n'en peut plus contenir du tout. Il ne résulte point de la supposition que 20,800 p. cub. d'air renferment $\frac{1}{4}$ de grain d'ammoniaque et produisent 1 livre d'eau, qui est la base de ses calculs, que toute l'eau qui tombe pendant le courant de l'année en renferme autant. Mais admettons un instant que, durant une pluie, toute l'eau qui tombe pendant le premier quart d'heure contienne réellement $\frac{1}{4}$ de grain d'ammoniaque par livre, quantité très supérieure évidemment à celle que l'hypothèse dont nous sommes partis en suppose dans l'air, l'eau qui tombe pendant le second quart d'heure n'en peut pas contenir $\frac{1}{32}$ de grain; celle du troisième quart d'heure n'en renferme pas $\frac{1}{256}$ de grain, et l'eau qui tombe ensuite, si la pluie se prolonge pendant 6, 12, 24 heures, n'en peut plus contenir du tout. Ce raisonnement prouve d'une manière

évidente que, même en supposant dans l'air la quantité d'ammoniaque que M. *Liebig* y admet par pure hypothèse, l'ammoniaque qui serait amenée à l'étendue de terrain en question, loin d'être de 80 livres, serait à peine de $\frac{1}{1000}$ de livre. Si l'on ajoute à cela que la majeure partie de l'eau qui tombe sur la terre s'écoule rapidement et se rassemble dans les ruisseaux, les fleuves et les lacs, d'où il résulte que la pluie peut bien débarrasser l'air de l'ammoniaque, mais que la plus minime partie seulement reste dans la terre ; en outre que dans le nord de l'Europe on calcule l'eau qui tombe, pendant plusieurs mois de l'année, à l'état de neige, sur laquelle on n'a aucune donnée si elle est ammoniacale ou non, et qu'à d'autres époques, au printemps, par exemple, la pluie tombe sur un sol gelé sur lequel elle s'écoule sans pouvoir y pénétrer, on voit sans peine que la détermination de l'origine du nitrogène contenu dans des plantes qui croissent dans un sol non fumé repose *purement sur une erreur de calcul.*

En examinant les expériences de M. *Hermann* sur les éléments organiques de la terre arable, (Rapp. 1842, p. 288), M. *Mulder* a reconnu, et avec raison, qu'elles l'ont conduit à des résultats erronés, et a entrepris lui-même une étude approfondie des éléments organiques contenus dans la terre arable. Ces éléments sont : l'ulmine et l'humine, qu'on ne peut pas soumettre à un examen minutieux quand elles se trouvent dans le terreau, à cause de leur insolubilité, et la foule de débris végétaux non encore putréfiés avec lesquels elles sont mélangées, telles que les fibrilles des racines et d'autres semblables, l'acide ulmique, l'acide humique, un corps acide, qu'il avait extrait dans des recherches précédentes d'un terreau de jardin (Voy. plus haut), auquel il n'avait pas donné de nom alors, et qu'il nomme maintenant *acide géique*, l'acide apocrénique et l'acide crénique. Il considère ces sept corps comme les éléments essentiels d'un terreau qui n'a pas été fumé récemment. Il fait observer qu'une terre récemment fumée n'est pas propre à des expériences de ce genre, parce qu'elle renferme des matières organiques qui ne sont pas encore décomposées, et d'autres qui sont encore en putréfaction, de sorte qu'à des distances différentes de l'époque où l'engrais a été apporté, on trouve des matières très différentes qui embrouillent les résultats des recherches au point qu'il est impossible de s'en tirer.

Son premier mémoire a déjà traité cinq de ces sept corps, savoir : l'ulmine et l'acide ulmique, l'humine et l'acide humique, et l'acide géique. Il a montré que l'ulmine est isomérique avec l'acide ulmique, et l'humine avec l'acide humique.

L'acide humique est	$C^{40} H^{24} O^{12}$
L'acide ulmique	$C^{40} H^{28} O^{12}$
L'acide géique	$C^{40} H^{24} O^{14}$

L'acide ulmique se convertit en acide humique en perdant 4 at. d'hydrogène, et ce dernier passe à l'état d'acide géique en absorbant 2 atom. d'oxygène.

Il fait observer actuellement que toutes les formules mentionnées dans le Mémoire précédent se réduisent aux trois que nous venons de reproduire, dans la supposition que le nitrogène qu'elles contiennent s'y trouve à l'état d'oxyde ammonique, et que ce dernier peut être remplacé par un ou plusieurs atomes d'eau. Il montre en outre que ces corps forment un genre qui possède des propriétés générales correspondantes, d'une manière analogue, aux différentes espèces de sucre, qui, malgré l'analogie de composition et de propriétés, ne sont point identiques.

A ces cinq corps se réunissent encore deux autres corps qui ne manquent jamais dans quelque terreau que ce soit, savoir : l'acide apocrénique et l'acide crénique, dont l'étude fait l'objet principal de ce Mémoire. Pour faire connaître la manière dont on les retire de la terre, il rend compte de l'analyse de trois terres cultivées prises en Hollande.

Il a trouvé que l'eau bouillante extrait de 100 gr. de ces terres séchées à l'air0,424 gr. de A, 2,771 gr. de B et 1,540 gr. de C. Les résidus de ces dissolutions avaient une couleur brune ; ils étaient neutres et salins. L'alcool, sans se colorer, en dissolvait des chlorures sodique, potassique, calcique, magnésique, des traces de chlorure ammonique et des formiates de ces mêmes bases. La partie insoluble dans l'alcool était formée de sels potassiques, sodiques, calciques et aluminiques avec de l'acide sulfurique, de l'acide crénique, de l'acide apocrénique et de l'acide humique. Ce résidu, insoluble dans l'alcool, soumis à la distillation avec de l'acide sulfurique étendu, donnait en outre des traces incontestables d'acide formique et d'acide acétique.

La terre qui avait été bouillie avec de l'eau a été ensuite épuisée avec une dissolution bouillante de carbonate sodique, et la dissolution, mélangée avec l'eau de lavage, a été traitée par de l'acide sulfurique, tant que ce dernier précipitait de l'acide humique.

L'acide humique, contenu dans la dernière eau de lavage, a été précipité par l'acide sulfurique, puis ajouté à l'autre partie d'acide humique, et ce dernier a été séché à 100°. A en a fourni 4,249 gr., B 5,289 gr., et C 8,669 gr.

La liqueur acide filtrée contenait maintenant l'acide crénique et l'acide apocrénique ; elle a été saturée par du carbonate sodique, légèrement acidulée avec de l'acide acétique, et précipitée par un petit excès d'acétate cuivrique. Le précipité d'apocrénate cuivrique a été recueilli sur un filtre, lavé et séché à 100°. A en a donné 1,865 gr., B 1,228, et C 0,701.

La liqueur acide contenant un excès d'acétate cuivrique a été mélangée avec du carbonate ammonique, de manière à précipiter le crénate cui-

vrique et une petite quantité de carbonate cuivrique, sans cependant précipiter tout l'oxyde cuivrique. Si l'on n'ajoute pas ce petit excès de carbonate ammonique, on n'est pas sûr d'avoir précipité tout l'acide crénique. Le précipité bien lavé a été redissous dans l'acide acétique, et le crénate cuivrique a été précipité de la dissolution par l'alcool, lavé et séché. A en contenait 0,774 gr., B 1,901, et C 1,260.

M. *Mulder* observe que, sans commettre une grande erreur, on peut supposer que l'apocrénate et le crénate cuivrique contiennent une quantité d'acide égale à la moitié de leur poids.

On voit que ce que l'eau et le carbonate sodique ont extrait de ces terres, qui étaient assez différentes les unes des autres, est exactement la même chose à quelques différences près dans la quantité, d'où M. *Mulder* conclut qu'on peut considérer ces matières comme étant des éléments constants de la terre cultivée.

Acide apocrénique. — L'acide apocrénique n'est pas contenu à l'état de pureté dans le sel cuivrique qu'on obtient par la méthode indiquée ci-dessus, ou tout au moins on ne peut pas s'attendre à ce qu'il en soit ainsi; car si la terre contenait des phosphates terreux ou de l'acide silicique, dans un état tel qu'ils pussent être dissous par le carbonate sodique, il se précipite en même temps du phosphate et du silicate cuivrique. Heureusement que ces acides n'empêchent point de déterminer la quantité d'acide apocrénique, parce qu'ils restent, après la combustion du sel, en combinaison avec l'oxyde cuivrique. Pour chasser toute l'eau du sel, il faut le maintenir à 140°, tant qu'il perd de son poids.

La détermination de la composition de l'acide apocrénique a présenté de grandes difficultés. Le sel cuivrique séché, ainsi qu'il vient d'être dit, a été soumis à l'analyse élémentaire. Trois analyses, calculées d'après l'ancien poids atomique du carbone C = 76,44, ont donné :

	1.	2.	2.	at.	calculé.
Carbone. . .	51,89	51,46	50,83	48	51,65
Hydrogène . .	3,75	3,79	4,16	43	3,78
Nitrogène. . .	3,37	—	4,09	3	3,74
Oxygène. . .	40,99	—	40,92	29	40,82

Nous retrouvons ici pour le nitrogène les nombres impairs de M. *Hermann*. On pourrait bien les faire disparaître en doublant le nombre des atomes, mais il n'est nullement probable qu'un atome composé du premier ordre contienne 58 at. d'oxygène.

L'apocrénate cuivrique, préparé au moyen d'une autre terre, a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	48,37	48	49,24
Hydrogène . .	3,90	47	3,94
Nitrogène. . .	1,11	1	1,19
Oxygène . .	46,62	31	45,63

Cette variation de la quantité de nitrogène prouve que la présence du nitrogène est fortuite, et que ce dernier n'appartient pas à l'acide apocrénique. Ce nitrogène ne peut pas y être contenu sous une autre forme que sous celle d'oxyde ammonique, et l'acide apocrénique semble posséder la même tendance à retenir cette base, que nous connaissons déjà à l'acide ulmique et à l'acide humique; il doit former également, ainsi que ces derniers, des sels doubles d'oxyde ammonique avec d'autres bases qui y entrent en plusieurs proportions différentes : 1 at. de sel ammonique, par exemple, avec 1, 2, 3, etc., etc., atomes du sel de l'autre base. Quand on décompose alors un sel de ce genre par un acide, on obtient un apocrénate ammonique acide, dans lequel 1 at. du sel neutre est combiné avec 1 ou plusieurs atomes de l'acide hydraté; et si l'on soumet ces sels à l'analyse, ils donnent pour le même nombre d'atomes de carbone des nombres d'atomes d'hydrogène, de nitrogène et d'oxygène très variables. Il en résulte une confusion, dans laquelle M. *Hermann* s'est embrouillé avec tous ses acides créniques et autres acides de la terre. En saturant avec de l'ammoniaque tous ces acides apocréniques qui contenaient des quantités variables de nitrogène, on a obtenu pour tous le même sel que M. *Mulder* avait préparé et analysé précédemment, mais qu'il n'avait pas reconnu pour ce qu'il est réellement, et qu'il avait appelé nitro-humate ammonique (Rapp. 1841, pag. 225). On savait, par des expériences antérieures aux siennes, que l'humine traitée par l'acide nitrique produit de l'acide crénique et de l'acide apocrénique; de sorte qu'il vit clairement que cet acide nitro-humique pouvait bien ne pas être autre chose que de l'apocrénate ammonique acide. En conséquence, il en prépara de nouveau en traitant l'acide humique du sucre par l'acide nitrique, l'analysa, et le trouva composé de, C = 76,44 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	55,14	48	55,10
Hydrogène . . .	3,33	34	3,19
Nitrogène. . . .	2,98	2	2,66
Oxygène. . . .	38,55	26	39,65

Si le nitrogène y est contenu à l'état d'oxyde ammonique, on arrive par le calcul à la formule rationnelle $\dot{N}H^4 + C^{48} H^{24} O^{24} + \dot{H}$. Du reste, en saturant le corps acide par de l'ammoniaque, ce qui a donné lieu à de l'apocrénate ammonique, séchant ce sel à 100° et l'analysant, on a obtenu une confirmation de cette formule, car on a été conduit à la composition suivante, $3\ \dot{N}H^4 + C^{48} H^{24} O^{24}$, dans laquelle il n'y a pas d'eau : il était prouvé par là que la composition de l'acide apocrénique anhydre est $C^{48} H^{24} O^{24}$.

Mais pour ne pas arrêter son jugement sur une seule expérience, il a

dissous l'acide apocrénique ammoniacal dans la potasse caustique, ce qui donnait lieu à un dégagement d'ammoniaque aisé à reconnaître, a porté à l'ébullition, évaporé à siccité à l'aide de la chaleur, redissous le sel dans l'eau, saturé l'excès d'alcali par l'acide sulfurique, précipité l'acide apocrénique par l'acétate cuivrique, séché l'apocrénate cuivrique à 140°, et l'a analysé par la combustion, qui l'a conduit à la formule $4\dot{Cu} + C^{48}H^{24}O^{24} + \dot{H}$. En décomposant ce sel par l'hydrogène sulfuré, il a obtenu un acide hydraté, qui, d'après l'analyse élémentaire, est composé de $C^{48}H^{24}O^{24} + 2\dot{H}$.

M. ***Mulder*** admet la formule $C^{48}H^{24}O^{24}$ pour l'acide apocrénique anhydre, dont le poids atomique, d'après cela, est 6155,52. Mes propres expériences m'avaient conduit au nombre 1642, qui, multiplié par 4, donne 6568. La composition centésimale de l'acide anhydre, en supposant C = 75,12, est :

Carbone	58,578
Hydrogène.	9,432
Oxygène	38,990

Relativement à sa capacité de saturation, M. ***Mulder*** cite les combinaisons suivantes qu'il a analysées, et dans lesquelles $C^{48}H^{24}O^{24} = \overline{Ks}$:

$$2\overline{Ks} + N\dot{H}^4 + 18\dot{H}$$
$$2\overline{Ks} + 2N\dot{H}^4 + 8\dot{H}$$
$$\overline{Ks} + 3N\dot{H}^4$$
$$\overline{Ks} + \dot{H}\dot{N}^4 + \dot{H}$$
$$\overline{Ks} + 4\dot{Cu} + \dot{H}$$
$$\overline{Ks} + N\dot{H}^4 + 4\dot{Pb} + \dot{H}$$

Les deux dernières formules le portent à croire que $C^{48}H^{24}O^{24}$ peut saturer 5 atomes de base, et que, par conséquent, il pourrait exister dans la terre un apocrénate dans lequel les 5 atomes de la base seraient des bases différentes, telles que la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux et la magnésie, ou bien, au lieu de l'une de ces bases, de l'oxyde ferreux. J'aurai l'occasion de revenir plus bas sur ce sujet.

M. ***Mulder*** a fait observer en outre que l'acide phlorétique de M. *Stass*, préparé au moyen de la phlorétine et de l'acide nitrique (Rapp. 1839, p. 510, éd. s.), n'est pas autre chose que du surapocrénate ammonique $N\dot{H}^4 + C^{48}H^{24}O^{24} + \dot{H}$.

Acide crénique. — Le crénate cuivrique que fournit l'analyse de la terre n'est jamais ou rarement exempt d'acide phosphorique; mais comme

l'acide phosphorique reste avec l'oxyde cuivrique quand on calcine le sel, on a cependant pu employer le sel obtenu de cette manière pour analyser l'acide crénique qu'il contient.

L'acide crénique donnait, comme l'acide apocrénique, des résultats variables pour le nitrogène. L'acide crénique, extrait de l'une des terre qui ont été analysées, a donné à la combustion, C = 76,44 :

	trouvé.	atomes.	calculé.
Carbone . . .	44,98	24	45,59
Hydrogène . .	5,50	34	5,27
Nitrogène. . .	3,88	2	4,41
Oxygène . . .	45,64	18	44,73

Celui d'une autre terre a fourni :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone . . .	45,77	24	45,53
Hydrogène . .	5,35	31	5,11
Nitrogène. . .	1,94	1	2,20
Oxygène. . .	46,94	18	47,16

Si l'on examine les derniers nombres d'atomes avec attention, l'on voit que sur 1 at. de nitrogène, il manque 3 at. d'hydrogène comparés aux précédents, de sorte que le nitrogène qui manque a été réellement de l'ammoniaque. Puisqu'il est évident que le nitrogène est contenu sous la forme d'ammoniaque, combinée en proportions différentes avec l'acide, il en résulte que la première analyse conduit à la formule $\dot{N}H^4 + C^{24} H^{24} O^{16} + \dot{H}$, et la seconde à $\dot{N}H^4 + 2 (C^{24} H^{24} O^{16}) + 2 \dot{H}$, d'où l'on peut conclure que la formule de l'acide crénique est $C^{24} H^{24} O^{16}$. Il a du reste prouvé l'exactitude de cette formule, en enlevant l'ammoniaque du sel cuivrique par de l'acide acétique fort, et précipitant le crénate cuivrique de la dissolution par l'alcool. Dans cette opération, le sel se combinait à sa place, avec une plus forte proportion d'eau, de façon que la partie destructible du sel correspondait à la formule $C^{24} H^{24} O^{16} + 3 \dot{H}$. D'après ces nombres relatifs d'atomes, la composition centésimale de l'acide crénique anhydre est, C = 75,12 :

Carbone.	50,748
Hydrogène.	4,215
Oxygène.	45,037

et le poids atomique, correspondant à $C^{24} H^{24} O^{16}$, est 3552,64. M. *Mulder* a trouvé que cette quantité d'acide sature 4 at. de base, et que le crénate cuivrique, dont j'ai communiqué l'analyse quand je l'ai décrit pour la première fois, correspond à la formule $C^{24} H^{24} O^{16} + \dot{N}H^4 + 3$ Cu

Il paraît, en conséquence, que la composition empirique de ces acides, qui paraissait si compliquée, est actuellement entièrement débrouillée. L'acide crénique et ses sels se convertissent au contact de l'air, à la longue, en acide apocrénique et en apocrénates. M. *Mulder* a exposé du crénate cuivrique humide dans une atmosphère de gaz oxygène sur du mercure, et a observé qu'il absorbait, pendant 12 heures, une quantité considérable d'oxygène, sans dégager d'acide carbonique; que de vert qu'il était, il avait passé au brun-noir, et qu'il s'était converti en apocrénate cuivrique. La réaction est très simple :

Si de 2 at. d'acide crénique. . .	=	48 C + 48 H + 32 O
on soustrait 1 at. d'acide apocrénique. .	=	48 C + 24 H + 24 O
il reste.	=	24 H + 8 O
qui contient 8 at. d'eau.	=	16 H + 8 O
Reste.	=	8 H

Ces 8 at. d'hydrogène qui restent ont été convertis en eau par l'oxygène absorbé par l'acide crénique. Ainsi, 2 at. d'acide crénique absorbent 4 at. d'oxygène, et donnent naissance à 1 at. d'acide apocrénique et à 12 atomes d'eau.

M. *Mulder* a cherché à se faire une idée des réactions en vertu desquelles les matières organiques engendrent les sept corps dont il a été question; mais avant de rendre compte de cette partie de son travail, j'ajouterai quelques mots sur la composition rationnelle que l'on peut attribuer aux acides dont je viens de reproduire les analyses.

M. *Mulder* considère l'acide apocrénique comme étant un acide qui sature 5 atomes de base. Est-il conduit à cette combinaison, parce qu'il admet réellement l'idée de M. *Liebig* sur les acides polybasiques, ou bien parce qu'un plus grand nombre d'atomes simples facilite l'exposition des métamorphoses? je l'ignore. Je me suis suffisamment prononcé jusqu'ici à l'égard des acides polybasiques. Ma conviction est que cette idée est inexacte, et qu'elle résulte d'une recherche incomplète ou d'une multiplication inutile du poids atomique de l'acide, qui laisse à chacun la faculté de rendre un acide aussi polybasique qu'il le désire. — Examinons ces acides de plus près.

La formule de l'acide apocrénique est $C^{48} H^{24} O^{24}$, c'est-à-dire qu'on peut le représenter par tous les multiples de $C^4 H^2 O^2$. C'est la quantité de base qui en est saturée qui détermine, comme à l'ordinaire, la formule de l'atome de l'acide. M. *Mulder* a trouvé un sel composé de $\overset{\cdot}{NH^4} + 4 \dot{Pb} + C^{48} H^{24} O^{24}$, et en a conclu que l'acide est 5-basique. Or, ce n'est pas le maximum de base qui détermine le poids atomique d'un acide, car un sel de ce genre est le plus souvent un sel basique; et quand il s'agit de

l'oxyde plombique, qui a une tendance si prononcée à former des sels basiques, ce n'est pas le maximum d'oxyde plombique qui se combine avec un acide qui peut servir à déterminer le poids atomique de cet acide. Parmi les autres sels qu'il a analysés, il s'en trouve deux qui semblent mériter particulièrement l'attention. L'un d'eux est $3\,\mathrm{N\dot{H}^4} + \mathrm{C^{48}\,H^{24}\,O^{24}}$; ce sel est anhydre quand il a été séché à 120°. On peut évidemment le considérer comme étant formé de 3 atomes de $\mathrm{N\dot{H}} + \mathrm{C^{16}\,H^8\,O^8}$. L'autre sel est $4\,\dot{\mathrm{Cu}} + \mathrm{C^{48}\,H^{24}\,O^{24}} + \bar{\mathrm{H}}$. On peut l'envisager comme étant composé de $3\,\dot{\mathrm{Cu}}\,\mathrm{C^{16}\,H^8\,O^8} + \bar{\mathrm{H}}\,\dot{\mathrm{Cu}}$; forme d'après laquelle il serait un sel basique. Cependant, comme il a été précipité d'une dissolution qui contenait un excès d'acide acétique, l'on est moins disposé à l'envisager comme un sel basique; s'il était neutre, la formule serait $4\,\dot{\mathrm{Cu}}\,\mathrm{C^{12}\,H^6\,O^6} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$. Cette formule exprime un rapport peu ordinaire relativement à l'eau d'hydratation. Dans cette supposition, le sel ammonique deviendrait $3\,\mathrm{N\dot{H}^4}\,\mathrm{C^{12}\,H^6\,O^6} + \mathrm{C^{12}\,H^6\,O^6}$; mais l'atome d'acide en excès serait anhydre, ce qui, à vrai dire, n'est pas impossible, bien que peu probable à l'égard d'un acide de ce genre. Ainsi, il est plus probable que l'acide apocrénique est $\mathrm{C^{16}\,H^8\,O^8}$, que $\mathrm{C^{12}\,H^6\,O^6}$; mais nous ne pourrons acquérir de certitude à cet égard qu'à la suite de nouvelles recherches. Le sel plombique cité plus haut est composé, dans cette supposition, de $\mathrm{N\dot{H}^4}\,\mathrm{C^{16}\,H^8\,O^8} + 2\,\dot{\mathrm{Pb}}^2\,\mathrm{C^{16}\,H^8\,O^8}$, et ne donnerait pas lieu à une formule si simple, si l'acide était $\mathrm{C^{12}\,H^6\,O^6}$. Les autres sels ammoniques sont :

$$\mathrm{N\dot{H}^4} + 3\,\mathrm{C^{16}H^8O^8} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$$

$$\mathrm{N\dot{H}^4} + 2\,\mathrm{C^{16}H^8C^8} + 2\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}$$

et $\mathrm{N\dot{H}^4} + 6\,\mathrm{C^{16}H^8O^8} + 20\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ ou $\mathrm{N\dot{H}^4}\,\mathrm{C^{16}H^8O^8} + 5\,\mathrm{C^{16}H^8O^8}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}^4$

Il est par conséquent parfaitement évident, si l'on réfléchit bien, que la capacité de saturation de l'acide prouve que ce dernier n'est pas polybasique, mais qu'à cet égard il se comporte d'une manière analogue aux autres acides, et que la formule la plus probable est $\mathrm{C^{16}\,H^8\,O^8}$; le poids atomique est 2051,84.

Il en est de même de l'acide crénique, dont la composition $\mathrm{C^{24}\,H^{24}\,O^{16}}$ est représentée le plus simplement par $\mathrm{C^6\,H^6\,O^4}$. Il est clair qu'il ne faut pas déterminer arbitrairement le nombre de multiples qui composent l'atome de l'acide, mais qu'il faut chercher la quantité de base qui le sature. M. *Mulder* a trouvé que $\mathrm{C^{24}\,H^{24}\,O^{16}}$ sature 4 atomes de base; la formule des sels reviendrait donc à $\dot{\mathrm{R}} + \mathrm{C^6\,H^6\,O^4}$, et le sel cuivrique qui a été séché à une température élevée et analysé était $4\,\dot{\mathrm{Cu}}\,\mathrm{C^6\,H^6\,O^4} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$,

Peut-être avant la dessiccation était-il $\dot{C}u\ C^8 H^6 O^4 + \dot{\dot{H}}$. Le poids atomique de l'acide est d'après cela 888,16..

Le chimiste distingué qui, pour débrouiller la composition de ces acides, a déployé une si grande perspicacité et s'est donné tant de peine, a sans aucun doute conservé ces nombres élevés pour en faciliter la comparaison avec les nombres plus élevés encore des poids atomiques des corps dont il fait dériver ceux qui nous occupent. Mais plusieurs de ces corps ont en général des poids atomiques trop élevés, et quand les nombres sont plus faibles, pourvu qu'ils soient exacts, les déductions peuvent se faire tout aussi facilement; je citerai comme exemple la conversion de l'acide crénique en acide apocrénique :

De 8 at. d'acide crénique.	=	$48\ C + 48\ H + 32\ O$
ôtez 3 at. d'acide apocrénique . . .	=	$48\ C + 24\ H + 24\ O$
Reste	=	$24\ H + 8\ O$

qui, par l'oxygénation à l'air pour se réduire en eau, absorbent 4 at. d'oxygène, et forment 12 at. d'eau, de telle façon que $8\ \dot{R}\ C^6\ H^6\ O^4$ donnent naissance à $\dot{R}^2\ C^{16}\ H^8\ O^8 + 2\dot{R}^3\ C^{16}\ H^8\ O^8 + 12\ \dot{\dot{H}}$.

On peut faire plusieurs questions à l'égard de la nature des acides qui résultent de la putréfaction des matières organiques, et toutes sont encore à résoudre.

Ces acides ne sont-ils pas des acides copulés, de l'acide formique ou acétique, par exemple, combinés avec une copule qui est la cause de leur couleur brune ou noire et de leur peu de solubilité dans l'eau, et qui, par les modifications qu'elle éprouve sous l'influence de l'air, modifie les caractères de l'acide d'une manière analogue à l'acide sulfindigotique dont la copule peut se modifier, et donne lieu, pour chaque changement qu'elle éprouve, à un acide sulfurique copulé ayant une couleur différente et des propriétés différentes? On a quelque raison de croire qu'il en est de même avec l'acide humique, l'acide ulmique et l'acide apocrénique, car ils ont exactement le même aspect extérieur que l'acide thiomélanique (Rapport 1841, p. 197), dans lequel la partie acide est l'acide sulfurique. De même que c'est l'acide sulfurique qui est l'acide dans cet acide, ce peut être l'acide formique ou l'acide acétique qui soit l'acide dans les acides en question, qui seraient combinés avec des copules différentes, et si 1 atome de la copule se combine avec 2 at. de l'acide, il peut en résulter des acides qui soient au moins bibasiques (1.)

(1) J'ai montré en outre que l'acide apocrénique (K. Vet. Akad. Handl. 1843, p. 71) doit être nécessairement un acide crénique copulé ; car lorsqu'on traite de l'apocrénate potassique par de l'hydrate aluminique récemment pré-

Le moment n'est point encore venu d'essayer à formuler des opinions à cet égard, tant qu'aucune circonstance ne vous guide dans la détermination de la nature du corps acide. Toutefois la possibilité de l'existence d'une composition de ce genre dans cette classe d'acides réclame un examen attentif.

Pourra-t-on jamais résoudre ces questions d'une manière décisive?

Une autre question consiste à savoir s'il peut réellement exister des acides congénères avec l'acide humique, dont le radical soit composé de carbone, d'hydrogène et de nitrogène? M. *Mulder* paraît avoir répondu *négativement* à cette question, et d'une manière satisfaisante, au moins pour ce qui concerne les acides qu'il a rencontrés et examinés.

Voici encore une troisième question qui se présente naturellement: est-ce que ces acides, qui retiennent l'oxyde ammonique avec une si grande opiniâtreté, qu'il faut les dessécher avec un excès d'hydrate potassique pour en chasser l'ammoniaque, renferment réellement l'ammoniaque qu'ils dégagent dans cette opération sous la forme d'oxyde ammonique? N'est-il pas contraire à l'analogie avec les sels ammoniques, que l'hydrate potassique ne puisse pas dégager facilement l'oxyde ammonique avec le concours de l'ébullition, et que celui-ci se convertisse en ammoniaque qui s'échappe avec les vapeurs d'eau? Cette force avec laquelle l'ammoniaque est retenue ne témoigne-t-elle pas en faveur d'une combinaison qui contient l'ammoniaque sous une autre forme que celle d'oxyde ammonique? Quand on dissout l'acide oxamique dans l'hydrate potassique, on obtient de l'oxamate potassique; mais si l'on fait bouillir, il se dégage de l'ammoniaque, et si l'on évapore à siccité avec la potasse, toute l'ammoniaque s'échappe; 1 at. d'oxamate potassique produit ainsi 2 at. d'oxalate potassique. L'oxamate potassique n'était cependant point dans l'origine un sel double d'oxalate ammonique et d'oxalate potassique. Est-ce que les acides dont il a été question ne pourraient pas se comporter d'une manière analogue? L'ammoniaque perd 1 atome d'hydrogène, l'acide 1 atome d'oxygène, et donne lieu à une combinaison d'amide qui, sous forme de copule, se réunit à 1 ou 2 at. de l'acide, et qui ne se décompose en ammoniaque et en acide que lorsqu'on évapore le sel à siccité

cipité, ce dernier en est coloré, la dissolution qui était brune devient faiblement jaunâtre, et l'acétate cuivrique en précipite du crénate cuivrique. Quand on décompose l'apocrénate plombique par de l'acide sulfurique dilué, le sulfate plombique qui en résulte est brun, et la liqueur acide, saturée par l'ammoniaque, produit avec l'acétate cuivrique un précipité de crénate cuivrique. Les dépôts d'extraits, dont on peut comparer la formation à une putréfaction par voie humide, contiennent souvent des acides combinés chimiquement avec la matière extractive. Ainsi l'extrait de noix de galle, par exemple, contient du tannin ou de l'acide gallique, qu'on ne peut pas enlever par des lavages.

avec un excès de potasse. Il est évident que c'est possible; mais comment pouvoir jamais en acquérir la certitude, puisque l'atome d'eau qui quitte la combinaison se réunit si facilement à l'autre partie de la combinaison? Si des combinaisons de ce genre existent, on réussira tôt ou tard à trouver un sel dont on pourra séparer cet atome d'eau; mais ce ne sera qu'alors qu'il pourra être permis d'admettre définitivement et en toute sûreté une combinaison de la forme en question.

FORMATION DES ÉLÉMENTS DU TERREAU PAR LES MATIÈRES VÉGÉTALES. — M. *Mulder* croit pouvoir admettre que le terreau entièrement putréfié ne renferme pas d'autres corps que les sept corps qui ont été énumérés dans ce qui précède, et il conclut des expériences de M. *Braconnot* sur les métamorphoses de blé qui avait été renfermé pendant un laps de temps inconnu dans une fosse murée (Rapp. 1828, p. 292. éd. s.), et des siennes propres sur les métamorphoses de la protéine et des corps congénères, que les corps nitrogénés ne produisent pas non plus d'autres matières que de l'ammoniaque et ces sept corps. Je citerai quelques exemples.

L'acide crénique peut être engendré par la cellulose végétale et par tous les corps dont la composition ne diffère de celle de la cellulose que par un ou plusieurs atomes d'eau de plus ou de moins; voici en vertu de quelle réaction :

De 1 at. de cellulose végétale.	=	24 C + 42 H + 21 O
ôtez 1 at. d'acide crénique. . .	=	24 C + 24 H + 16 O
Restent	=	18 H + 5 O

qui réclament 4 at. d'oxygène pour former 9 at. d'eau.

Nous avons déjà vu comment l'acide crénique donne naissance à l'acide apocrénique.

La cellulose engendre de la manière suivante l'acide ulmique et l'ulmine, qui est isomérique avec ce dernier :

De 2 at. de cellulose.	=	48 C + 84 H + 42 O
ôtez		
a) 1 at. d'acide ulmique.	=	40 C + 28 H + 12 O
b) 8 at. d'acide carbonique. . . .	=	8 C + 16 O
c) 14 at. d'eau.	=	28 H + 14 O
En somme. . . .	=	48 C + 56 H + 42 O

il reste 28 at. d'hydrogène, qui forment 14 at. d'eau en absorbant de l'oxygène de l'air, ou bien dont une partie, selon l'idée de M. *Mulder*, est employée d'une autre manière, dont il sera question plus bas.

Il a déjà été dit précédemment de quelle manière l'acide ulmique donne lieu à l'acide humique, en vertu de l'oxygénation de 4 at. d'hydrogène, et l'acide humique à l'acide géique par l'absorption de 2 at. d'oxygène.

Ce genre de putréfaction, qui a lieu dans des circonstances où l'accès de l'oxygène de l'air dans la masse est limité, ne produit pas d'acide carbonique aux dépens de l'oxygène de la matière en putréfaction, et l'on doit admettre que l'hydrogène seul absorbe de l'oxygène. Le fait signalé par M. *de Saussure*, que l'oxygène absorbé est remplacé par un volume égal d'acide carbonique, ne se présente pas dans cette circonstance. Ceci ne peut avoir lieu que par la conversion progressive en acide carbonique et en eau des sept corps engendrés par la putréfaction, et en présence d'un excès d'oxygène de l'air. C'est à cette occasion que ce célèbre naturaliste a montré que ces matières exercent une action catalytique telle, que de l'hydrogène qui est mélangé à l'air s'oxyde aussi et se réduit en eau (Rapp. 1839, p. 527, éd. s.).

5 atomes de cellulose font 120 C + 210 H + 105 O; si, par leur métamorphose, ils engendrent 8 at. d'acide carbonique, 37 at. d'eau, 1 at. d'eau d'acide humique, 1 at. d'acide crénique, et 1 at. d'acide apocrénique, l'on aura, en faisant la somme de tous ces atomes : 120 C + 146 H + 105 O. Il reste 64 at. d'hydrogène qui ont pu former de l'eau aux dépens de l'oxygène de l'air. De quelque manière qu'on s'y prenne pour expliquer les métamorphoses qui constituent la putréfaction des matières végétales, on obtient toujours un reste d'hydrogène, qui réclame à être combiné avec un autre corps pour que la métamorphose puisse s'expliquer.

M. *Mulder* se demande à cette occasion si c'est toujours de l'oxygène qui se combine avec l'hydrogène. Ne peut-on pas aussi supposer que, dans l'intérieur de la masse terreuse, où le renouvellement de l'air est très lent, le nitrogène, aussi bien que l'oxygène, puisse se combiner avec l'hydrogène, et qu'ainsi cet excès d'hydrogène puisse donner lieu à de l'ammoniaque? Il développe à ce sujet une comparaison qu'il cite comme une simple hypothèse, mais qu'il appuie par quelques faits. Il admet, avec M. *Liebig* et M. *Kuhlmann*, qu'il se forme du salpêtre par l'oxydation lente à l'air de l'ammoniaque, dont la formation par des matières nitrogénées doit précéder celle de l'acide nitrique. Il rappelle ensuite les grottes de salpêtre de Ceylan, qui ont été examinées par M. *John Davy*, qui a trouvé que la roche sur laquelle se forme le salpêtre ne contient point de nitrogène, et il cite des endroits, en Espagne, en Égypte et dans les Indes, où il se forme continuellement du salpêtre dans des couches de terres qui sont lavées de temps en temps, et des grottes de salpêtre, en France et en Hollande, où il se forme du salpêtre en abondance. Malgré toutes les recherches qui ont été faites jusqu'à présent, on n'a pas pu trouver d'autre origine au radical de l'acide que le nitrogène de l'air, d'où il conclut que ce dernier

engendre d'abord l'ammoniaque, et que celle-ci donne naissance à l'acide nitrique au contact de l'air. Si l'on admet que l'ammoniaque peut se former ainsi dans les pores des roches et des murs, pourquoi n'admettrait-on pas aussi qu'elle peut se former de la même manière dans les interstices de la terre, là où il y a des matières végétales en putréfaction ? L'on n'a pas encore la preuve d'une formation semblable d'ammoniaque, qui consiste à démontrer la disparition du nitrogène dans de l'air dans lequel s'opère la putréfaction : aussi M. *Mulder* ne présente-t-il son idée que comme une pure hypothèse, jusqu'à ce que ce fait ait été démontré.

On peut bien penser effectivement que l'influence catalytique peut produire une réaction qui n'aurait pas lieu dans les cas ordinaires ; mais, d'après ce que nous avons vu pag. 28, il ne se forme pas d'ammoniaque par l'oxydation de tournures de fer dans de l'air humide, et l'on sait que les agriculteurs donnent, par expérience, une grande préférence aux engrais animaux sur les engrais d'origine purement végétale, ce qui prouve qu'on a peu à attendre d'une formation d'ammoniaque de cette nature.

FORMATION D'ACIDE FORMIQUE DANS UN COMPOST DE RAMILLES DE SAPIN. — M. *Redtenbacher* (1) a rapporté qu'un propriétaire, en Bohême, avait entassé des ramilles de sapin pour en faire un compost, après les avoir employées comme litière. Plusieurs mois plus tard, voulant utiliser ce tas, de 6 toises cubes environ, comme engrais, on avait été surpris de la forte odeur de fourmis qui se dégageait de l'intérieur ; on lui communiqua une livre de cette masse pour l'examiner. Cette masse avait une forte odeur d'acide formique, et était composée de ramilles et de feuilles de sapin serrées fortement, noircies par la putréfaction et pénétrées par un liquide. L'eau de lavage était jaune brunâtre, avait une odeur acide pure, et donna, à la distillation, de l'acide formique, reconnaissable à ses propriétés caractéristiques.

M. *Redtenbacher* croit qu'il est engendré par l'essence de térébenthine contenue dans les ramilles fraîches ; car on sait que l'essence de térébenthine, en se modifiant à l'air, donne naissance à une petite quantité d'acide formique, et pose la question : si les fourmis, qui construisent leurs tas avec des feuilles et des ramilles de sapins, ne retirent pas de la même source l'acide formique qu'elles contiennent.

PRODUITS ORGANIQUES DES TEMPS ANCIENS CONTENUS DANS LA TERRE. — M. *Schrötter* (2) a examiné du lignite d'Oberhart, différents bitumes fossiles et suifs de montagne, et quelques résines natives, pour comparer leur composition centésimale.

LIGNITE. — Le lignite d'Oberhart, qui, d'après les recherches micro-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LXVII, 148.
(2) Pogg. Ann., LIX, 37.

scopiques de M. *Unger*, est dû à un conifère antédiluvien, *peuce acerosa Ang.*, est brun foncé ou noir, à surface inégale à cause des fibres ligneuses épaisses; la cassure transversale est mate. Pesanteur spécifique = 1,28, dureté = 2,0. Soumis à la distillation sèche, il laisse un résidu de coak de $\frac{1}{4}$ de son poids, et produit de l'eau qui contient de l'acide pyroligneux et une huile empyreumatique visqueuse. Séché à 100°, il laisse, par l'incinération, 2,574 p. 100 de cendre. La partie combustible est composée de, C = 75,0 :

Carbone.	59,248
Hydrogène.	5,899
Nitrogène	0,300
Oxygène.	34,553

résultat, qui, d'après M. *Schrötter*, correspond assez exactement à la formule $C^{12} H^{14} O^5$, qui suppose 60,50 de carbone, 5,87 d'hydrogène, et 33,62 d'oxygène. Le but de cette formule n'est point d'envisager le lignite comme une combinaison qui peut être représentée par une semblable formule, mais simplement, ainsi que celles qui suivront, de faciliter la comparaison de la composition relative des corps qu'il a examinés.

Ce lignite contient en forte proportion une matière résineuse, qui est la cause de la formation de coak par la distillation sèche. Cette résine a été extraite du lignite au moyen de l'éther, après l'avoir réduit en poudre fine. La partie insoluble était composée de :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	54,396	11	54,463
Hydrogène. . . .	5,886	14	5,777
Oxygène.	39,718	6	39,682

Il est à regretter que M. *Schrötter* n'ait pas recherché dans ce résidu l'humine et l'acide humique en le faisant bouillir avec du carbonate sodique, d'après l'indication de M. *Kræmer* (Rapp. 1842, pag. 289).

HARTINE. — La dissolution éthérée dépose une résine cristallisée que M. *Schrötter* appelle *hartine*. On sépare les cristaux; on évapore l'eau-mère à siccité, et l'on reprend le résidu par un peu d'éther, qui fournit encore une petite quantité de résine que l'on purifie par la cristallisation. Elle forme des paillettes cristallines brillantes, incolores, inodores, insipides, et dont la pesanteur spécifique est 1,120. Elle est peu soluble dans l'alcool anhydre, même avec le concours de l'ébullition, un peu plus soluble dans l'éther, et très soluble dans l'huile de naphte, dont la dissolution chaude et saturée la dépose par le refroidissement en aiguilles confuses; elle entre en fusion à 230°, et se décompose presque immédiatement. Par la distillation sèche, elle donne une huile empyreumatique jaune, qui,

en se solidifiant par le refroidissement, forme une masse cristalline jaune brunâtre, composée d'huile empyreumatique et de cristaux, tous deux solubles dans l'éther, au moyen duquel on peut obtenir les cristaux à l'état incolore. Faute de matériaux, on n'a pas pu en faire une étude plus approfondie. L'acide sulfurique froid n'agit pas sur elle, mais à chaud il la décompose. Elle a donné à l'analyse :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	78,464	20	78,44
Hydrogène.	11,000	14	11,08
Nitrogène.	10,536	2	10,45

La résine qui a été séparée de la hartine a été trouvée composée de 79,461 de carbone, 9,729 d'hydrogène, et 10,810 d'oxygène, ce qui, à $\frac{1}{5}$ p. 100 près, correspond à la formule $C^{42} H^{62} O^{4}$. Elle est noir-brun; se ramollit à 95°, se laisse tirer en fils à 122°, et se décompose à 186° sans fondre ; elle est composée de deux ou peut-être de plusieurs résines. L'alcool en dissout une, et laisse l'autre qui y est insoluble. La résine soluble dans l'alcool, la *résine alpha*, est d'un noir brun ; elle a une cassure conchoïde et un éclat vitreux. Elle fond à 120°, mais n'acquiert pas une grande fluidité ; sa dissolution alcoolique donne un précipité brun avec l'acétate plombique et avec le nitrate argentique. Elle est composée de :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	78,492	42	78,513
Hydrogène. . .	9,133	58	9,050
Oxygène. . .	12,375	5	12,437

La partie insoluble dans l'alcool, la *résine bêta*, offre le même aspect que la précédente ; elle se ramollit à 205°, et commence à se décomposer à 210 et 215°. Elle a fourni à l'analyse :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	75,743	52	75,9
Hydrogène. . . .	8,478	42	8,3
Oxygène . . .	15,779	5	15,8

On trouve, en outre, dans ce lignite deux résines distinctes, dont l'une partage les propriétés et la composition de la hartine ; elle est renfermée dans des fentes transversales, est incolore, et cristallise dans l'huile de naphte comme la hartine. La seule différence qu'elle présentait avec cette dernière était une pesanteur spécifique plus faible 1,115, et de fondre à 210° en se réduisant en un liquide huileux, clair, qui, en se solidifiant, prenait l'aspect de la cire. Une partie se décompose dans cette opération, peut en être extraite par l'éther qui laisse un résidu de hartine.

HARTITE. — L'autre résine a été décrite précédemment par M. *Haidinger* sous le nom de *hartite* (Rapp. 1842, pag. 123); elle cristallise en lames qui fondent à 74°, et qui distillent à une température supérieure comme une huile, et cristallise par le refroidissement; il ne s'en décompose qu'une très petite quantité; la pesanteur spécifique est 1,047. Elle est peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther, d'où elle cristallise en belles aiguilles soyeuses. L'acide sulfurique l'attaque faiblement au-dessous de 100°; mais au-dessus, ils se décomposent réciproquement. On peut fondre du potassium dans de la hartite fondue sans qu'il perde son éclat. D'après l'analyse, elle est composée de :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	87,503	6	87,82
Hydrogène. . .	12,105	10	12,18

= $C^6 H^{10}$. D'après cela, elle paraît être isomérique avec la thécorétine de M. *Forchhammer*, mais elle n'est pas identique avec cette dernière. La phylloréline, au contraire, semble ne pas être $C^{40} H^{50}$, mais $C^8 H^{10}$, ce qui s'accorde bien avec l'analyse.

TRONC D'ARBRE D'UNE TOURBIÈRE. — Il a trouvé, en outre, dans un tronc d'arbre de *pinus sylvestris*, retiré de la tourbière de Redwitz, une matière analogue au suif minéral, dont le bois était pénétré. Le bois a été râpé en poudre fine et épuisé avec de l'éther; la dissolution a déposé des cristaux aciculaires, et s'est réduite vers la fin en un liquide oléagineux qu'on a décanté.

Cette liqueur, après avoir été exposée à une température de 100° pour chasser l'éther, a déposé une résine visqueuse rouge-brun qui s'attachait fortement au verre, et au-dessus surnageait une huile claire, jaune pâle, qui ne subissait pas de changement ultérieur. Cette huile avait une odeur agréable qui rappelait celle du benjoin; elle se dissolvait fort bien dans l'éther et très peu dans l'alcool. L'acide sulfurique la dissolvait en devenant rouge, et l'eau séparait de cette dissolution une huile jaune non altérée, et une résine rougeâtre qui avait une odeur de naphte. L'analyse de cette huile a donné :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	88,582	4	88,904
Hydrogène. . .	11,344	6	11,096

XYLORÉTINE. — Les cristaux qui s'étaient déposés de l'éther étaient incolores et fondaient à 137°; mais les derniers ne fondaient qu'à 160°. Il paraîtrait qu'ils étaient composés de deux différentes résines très fusibles, qu'on ne pouvait pas séparer complétement par l'éther. En les redissolvant dans l'éther, et recueillant séparément les premiers cristaux,

ceux-ci fondaient à 145°, mais les derniers n'entraient pas en fusion avant 160°. On les a cependant soumis à l'analyse :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	79,754	23	79,78
Hydrogène. . .	11,035	38	10,97
Oxygène. . . .	9,211	2	9,25

M. *Schrötter* fait observer que cette résine cristallisée est la même que celle que M. *Forchhammer* a extraite d'un tronc de pin trouvé dans une tourbière de Jutlande, et qu'il a appelée xylorétine.

RÉTINITE DE WALCHOW. — Il a aussi examiné une résine fossile qui se trouve dans les houillères de Walchow en Moravie, en morceaux arrondis de la grosseur d'un pois jusqu'à celle de la tête. Elle est jaune, à cassure conchoïde contournée, présente des raies claires et foncées, à quelques endroits un éclat gras, généralement opaque, et demi-transparente aux places qui ont le plus d'éclat. Elle est cassante ; sa dureté est entre 1,5 et 2,0. La pesanteur spécifique des parties claires est 1,044 à 1,069, et celle des parties opaques 1,035. A 140°, elle se ramollit et devient transparente et élastique comme du caoutchouc, et conserve cet état jusqu'à 180° ; à cette température, elle se réduit en un liquide jaune. A l'approche d'un corps enflammé, elle prend feu, et brûle avec une flamme fuligineuse. Soumise à la distillation sèche, elle produit des gaz inflammables, un goudron fétide et une eau acide, dont l'acide est l'acide formique ; l'alcool en extrait 1 ½ p. 100, et l'éther 7 ½ p. 100. Les extraits qu'on obtient au moyen de ces deux véhicules se ressemblent, et restent longtemps à l'état visqueux. Dans l'huile de naphte, et dans le sulfide carbonique, elle devient transparente, et gonfle sans s'y dissoudre en quantité notable. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en lui communiquant une couleur brune, et l'eau l'en précipite ; le précipité est gris et considérablement altéré.

Ce mélange de résines a donné à l'analyse :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	80.700	12	80,41
Hydrogène. . .	10,623	18	10,61
Oxygène. . . .	8,677	1	8,93

SUCCIN. — Il a aussi fait une analyse de succin, et l'a trouvé composé de :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	78,824	10	78,96
Hydrogène. .	10,229	16	10,51
Oxygène. . . .	10,947	1	10,52

La résine que l'éther extrait du succin a été bouillie avec de l'eau pour en chasser l'huile volatile, et a présenté à peu près la même composition, savoir :

Carbone.	78,786
Hydrogène.	10,171
Oxygène.	11,129

Il a analysé les résines suivantes, de notre époque, pour les comparer aux résines fossiles.

	Mastic.	Elémi.	Poix de pin.	Poix de sapin.	Dammara.	Benjoin.
Carbone. .	78,915	78,717	76,785	77,610	81,97	42,276
Hydrogène .	10,418	10,710	9,333	9,705	11,30	6,884
Oxygène. .	10,667	10,573	13,882	12,685	6,73	20,884

Il s'est donné la peine de calculer des formules pour toutes ces résines, pour les comparer avec celles des résines fossiles ; mais comme ces formules ne sont qu'apparentes, elles se prêtent moins bien à la comparaison que la composition centésimale.

Produits de la distillation sèche. — Huile de bouleau. — Dans le Rapport précédent, p. 322, j'ai rendu compte des expériences de M. *Sobrero* sur l'huile de bouleau non oxygénée, et j'ai fait observer qu'il s'était introduit une erreur dans la détermination de la densité de la vapeur, qui ne s'accordait pas avec la composition déduite de l'analyse. Depuis lors, il s'est aperçu de cette erreur et l'a rectifiée (1). De nouvelles expériences l'ont conduit, pour la densité du gaz de cette huile, au nombre 4,975, qui s'accorde assez bien avec celle de l'essence de térébenthine, avec laquelle elle est isomérique.

Huile de houille. — On sait que M. *Runge* a séparé de l'huile de houille, un grand nombre d'huiles volatiles de natures différentes (Rapport 1835, p. 403, éd. s.), et qu'il s'est occupé plus spécialement de trois d'entre elles, auxquelles il a donné les noms d'acide carbolique, kyanol et leukol; les deux dernières étant des bases salifiables. Il n'a déterminé la composition élémentaire d'aucune d'elles. Plus tard, M. *Laurent* a produit l'acide carbolique au moyen de l'huile de goudron, et l'a appelé hydrate de phényle (Rapp. 1842, p. 295).

M. *Hofmann* (2) a entrepris une recherche sur ces deux bases, et est arrivé à des résultats importants. Il a trouvé que le kyanol de M. *Runge*, le cristallin de M. *Unverdorben*, l'aniline de M. *Fritzsche* et la benzidam de M. *Zinin* sont le même corps. M. *Hofmann* lui a conservé le nom de kyanol, de M. *Runge;* mais comme, quand on donne des noms à des corps

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 288.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 37.

de la même espèce, il faut que la terminaison s'accorde, et que la terminaison *ine* est en usage pour les noms des bases de cette espèce, par exemple, morphine, strychnine, odorine, animine, ammoline, etc., etc., il me semble préférable de choisir le nom de *aniline* pour le kyanol, et de *leucoline* pour le leukol.

M. *Hofmann* pensait néanmoins qu'il aurait fallu conserver le nom de cristallin pour le kyanol. Mais il n'y a pas de raison plausible à donner à un corps le nom d'une propriété qui est commune à la plupart des corps.

M. *Hofmann* a eu l'occasion d'extraire ces bases de plusieurs centaines de livres d'huile de houille redistillée, de la fabrique d'asphalte de M. *E. Sell*, à Offenbach-sur-le-Mein. Cette huile en contient 1 p. 100 environ. Après plusieurs essais, il a trouvé que la meilleure manière de les extraire est de secouer l'huile assez longtemps avec de l'acide chlorhydrique du commerce, et de séparer la dissolution acide au bout de 12 heures. Il employait à la fois 5 à 600 kilogrammes d'huile; mais il ne pouvait pas les extraire en totalité, parce qu'il n'est pas possible d'agiter assez également l'acide avec une aussi grande quantité d'huile; toutefois il s'est procuré plusieurs livres de bases brutes.

La dissolution acide a été filtrée à travers du papier gris et du feutre, pour en séparer l'huile non basique, puis elle a été distillée dans un alambic en cuivre, avec de l'hydrate calcique. Pendant qu'on effectuait le mélange de la dissolution avec l'hydrate calcique, il se dégageait une odeur étourdissante et pénétrante qui obligeait à mettre rapidement le chapiteau sur la cucurbite. Le produit de la distillation était un mélange laiteux d'huile et d'eau, dont l'odeur étourdissante du premier moment diminuait peu à peu; et quand elle a complétement cessé de se dégager, on a recueilli séparément l'eau mélangée d'huile qui distillait.

L'aniline, qui est la plus volatile, passe la première à la distillation; mais elle est accompagnée d'une autre huile très volatile, à laquelle est due l'odeur étourdissante, qu'il a bien pu séparer de l'aniline, mais qu'il n'a pas pu obtenir à l'état isolé. Il suppose que cette huile est le pyrol de M. *Runge*. Il est facile de s'assurer quand il ne se dégage plus d'aniline, au moyen de la réaction indiquée par M. *Runge*, et qui l'avait engagé à lui donner le nom de kyanol. On fait tomber quelques gouttes du produit dans une dissolution d'hypochlorite calcique, qui prend aussitôt une couleur bleu-violet foncé, s'il contient de l'aniline. Dès que cette réaction cesse d'avoir lieu, le produit de la distillation ne contient plus que de la leucoline, qui est moins volatile, et qu'on obtient ainsi exempte d'aniline.

L'eau qui passe avec l'aniline contient en dissolution une forte proportion de cette base, tandis que l'eau qui accompagne la leucoline dissout fort peu de celle-ci. Dans les deux cas, on peut séparer la base en saturant l'eau avec du sel marin, ou bien avec du sulfate magnésique.

Avec ces bases, on obtient aussi une petite quantité d'une huile indifférente, qui s'était dissoute dans la dissolution acide; il est facile de les séparer de cette dernière. On dissout les bases dans l'éther, et l'on ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique dilués; l'acide s'empare des bases et laisse l'huile dans l'éther, qu'on décante; on traite ensuite la liqueur par une nouvelle quantité d'éther, pour enlever les dernières traces de la dissolution éthérée. Cela fait, on ajoute une solution concentrée d'hydrate potassique pour séparer les bases. Le carbonate potassique produit le même effet; mais l'acide carbonique qui se dégage entraîne une quantité notable de base. On effectue ce mélange dans un vase long et étroit; les bases, mélangées d'un peu d'éther, surnagent à la surface de la liqueur alcaline, d'où on les sépare avec une pipette. Il arrive quelquefois qu'elles forment une espèce de mousse composée de très petites gouttes qui ne se réunissent pas; il faut alors dissoudre du sel marin dans la liqueur, et la laisser en repos pendant plusieurs jours; si cela ne suffit pas, il faut les séparer de la liqueur par la distillation.

Pour séparer l'anile de la leucoline, qui vient plus tard, on distille jusqu'à ce que les $\frac{4}{5}$ aient passé dans le récipient, ou, si l'on aime mieux, jusqu'à ce qu'une petite quantité, prise pour essai, ne bleuisse plus par une addition d'hypochlorite calcique; ce qui reste dans la cornue n'est que de la leucoline.

On introduit le produit de la distillation, qui est jaune, dans un flacon long et étroit, avec un poids égal d'hydrate potassique solide, on ferme le flacon et on l'abandonne quelques jours à lui-même. La potasse absorbe l'eau, devient peu à peu liquide, et la base anhydre surnage. On la sépare à l'aide d'une pipette et on la distille dans un courant faible d'hydrogène sec, en recueillant séparément le premier quart, qui pourrait renfermer un peu d'éther, d'eau et d'ammoniaque. On continue ensuite la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un quart dans la cornue; ce qui passe est l'aniline, et le résidu est un mélange d'aniline et de leucoline.

Ce produit intermédiaire de la distillation a été soumis à une distillation fractionnée, et l'analyse a montré que chaque portion avait la même composition.

ANILINE. — M. *Hofmann* a mis hors de doute que l'aniline, le kyanol et la benzidam sont le même corps :

1° En montrant qu'ils donnent tous la même réaction avec l'hypochlorite calcique; réaction que ne présentent point d'autres corps analogues qui ont été soumis à l'expérience, tels que la nicotine, la conine, la sinnamine, la quinoline. La naphtalidine (Rapport 1843, p. 313) prenait une faible teinte violacée facile à distinguer de la réaction de l'aniline.

2° Par la composition. Le tableau qui suit a été calculé d'après les expériences originales, dans la supposition de C = 75,12.

	Aniline *Fritzsche.*	Benzidam *Zinin.*	Kyanol *Hofmann.*	at.	calculé.
Carbone. . .	77,732	77,320	76,766	12	77,321
Hydrogène. .	7,600	7,500	7,642	14	7,493
Nitrogène. . .	14,980	14,840	—	2	15,186
	100,312	99,660			

$= N H^3 + C^{12} H^8$. Poids atomique = 1165,84.

C'est, comme l'on voit, l'analyse de M. *Zinin* qui est la plus exacte, ce qui tient probablement à ce que l'aniline, d'après la manière dont il la préparait, par la nitro-benzide et l'hydrogène sulfuré (Rapport 1843, p. 316), est complétement exempte d'huiles empyreumatiques. M. *Hofmann* n'a pas déterminé le nitrogène et a considéré la perte comme du nitrogène. La substance qu'il a analysée contenait de cette huile volatile, dont l'odeur est étourdissante, et qui, selon lui, n'avait aucune influence sur la composition; mais ses résultats prouvent le contraire, puisqu'il a obtenu une perte de plus de ½ p. 100 de carbone.

L'aniline obtenue par la distillation fractionnée, dont il a été question plus haut, est un liquide parfaitement incolore, offrant une belle irisation et d'une odeur étourdissante pénétrante. On peut en séparer cette matière étrangère, en saturant l'aniline par de l'acide oxalique, évaporant à siccité, soumettant le résidu à plusieurs cristallisations successives dans l'alcool anhydre et séparant de nouveau l'alinine de l'oxalate par l'hydrate potassique. Purifiée de cette manière, l'aniline est un liquide limpide, incolore, très fluide, d'une odeur de vin agréable et aromatique et d'une saveur brûlante. A un froid de = 20° elle conserve la même fluidité.

Elle est volatile et s'évapore assez vite même à une basse température; elle produit sur le papier une tache de graisse qui disparaît dans peu d'instants. Elle bout à 182°; M. *Fritzsche* indique un point d'ébullition plus élevé, savoir, 228°; mais M. *Hofmann* l'a trouvée invariable à 182°, même après une ébullition prolongée. La pesanteur spécifique est 1,020 à + 16°. D'après M. *Fritzsche* elle serait de 1,028. L'aniline qui est mélangée avec l'huile étourdissante est si légère qu'elle nage sur l'eau. L'aniline réfracte fortement la lumière; son indice de réfraction est 1,577; elle ne conduit presque pas l'électricité. Le faible courant hydro-électrique qu'on réussit à y faire passer ne la décompose pas.

Elle absorbe facilement l'oxygène de l'air, devient jaune et se résinifie; c'est pour prévenir cette altération qu'il faut la distiller dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique. La résine qui en résulte est brune.

L'aniline se dissout dans l'eau et dissout de l'eau. L'huile qui a l'odeur forte se dissout dans l'eau en beaucoup plus forte proportion que l'aniline

pure, et dissout aussi plus d'eau. On peut la séparer de l'eau au moyen de carbonate potassique, de sel marin ou de sulfate magnésique qu'on y dissout. L'aniline pure se combine à 12° avec 0,45 de son poids d'eau et forme un liquide oléagineux qui contient 31 p. 100 d'eau ; pour convertir l'ammoniaque contenue dans 100 parties de la base en oxyde ammonique, il ne fallait que 9,648 p. d'eau, ce qui ne correspond qu'au tiers environ de ce qu'elle en absorbe. L'eau dissout d'autant plus d'aniline pure qu'elle est plus chaude, et devient laiteuse par le refroidissement en vertu de l'aniline qui se sépare. Celle qui est impure et qui a cette odeur forte se dissout au contraire en abondance dans l'eau froide ; et cette dissolution se trouble sous l'influence de la chaleur, même par la chaleur de la main. Quand on mélange la dissolution odorante avec de petites quantités à la fois d'acide sulfurique ou d'acide oxalique, elle se trouble aussi ; la base pure se combine la première avec l'acide, et la base impure se sépare sous forme de gouttes. La dissolution ne redevient claire que quand on ajoute un excès d'acide. (Cette réaction, à ce qu'il paraît, n'a pas été mise à profit pour séparer l'huile odorante et l'obtenir à l'état isolé, ou mélangée avec une moins forte proportion d'aniline. Tout porte à croire que cette huile est aussi une base, mais plus faible que l'aniline. Si l'on saturait aux $\frac{5}{6}$ l'aniline impure par de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique, et qu'on distillât le mélange, l'on devrait obtenir la base plus faible souillée d'une moindre proportion d'aniline et peut-être même à l'état de pureté.)

La dissolution aqueuse d'aniline ne donne pas de réaction alcaline sur le curcuma ni sur le papier de tournesol rougi ; mais la couleur violette de dahlia en devient verte. L'aniline hydratée n'agit pas non plus sur le tournesol rougi ; mais elle donne lieu à des nuages blancs quand on l'approche d'une baguette de verre plongée dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique concentré.

L'aniline se mélange en toutes proportions avec l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, l'aldéhyde, le sulfide carbonique, les huiles grasses et les essences. L'éther l'extrait de sa dissolution aqueuse.

Elle dissout à chaud du soufre en abondance, qui se dépose, par le refroidissement, en prismes brillants. Elle dissout aussi un peu de phosphore ; mais l'arsenic y est insoluble. On n'a pas essayé l'action du sélénium. Elle dissout le camphre et la colophane, mais pas le copal. Elle agit faiblement sur le caoutchouc, même à l'aide de l'ébullition. Elle coagule le blanc d'œuf.

Les sels d'aniline produisent avec l'hypochlorite calcique la même réaction bleue que l'aniline libre. Cette coloration est passagère ; la liqueur se recouvre bientôt d'une pellicule irisante, et la couleur devient rouge sale. Cette réaction est moins visible dans l'alcool, et n'a pas lieu du tout dans

l'éther. Quand l'aniline est mélangée avec de la leucoline, on voit apparaître des gouttes brunes à la surface de la liqueur bleue. Une addition d'ammoniaque en excès empêche la réaction bleue. M. *Runge* a cité encore une autre réaction caractéristique de son kyanol, qui consiste en ce que les sels de cette base communiquent une couleur jaune foncé au bois de pin. L'observation est exacte ; mais, d'après M. *Hofmann*, on obtient la même réaction avec les sels de leucoline, de conine, de sinamine, de quinoline et de naphtalidine. Les deux derniers donnent une couleur encore plus foncée que l'aniline.

L'acide chromique produit avec l'aniline et avec ses sels un précipité qui, suivant la concentration, est vert, bleu ou noir. La naphtalidine et ses sels donnent la même réaction.

L'aniline paraît agir fortement sur les animaux vivants. Un lapin auquel on avait fait prendre $\frac{1}{2}$ gramme d'aniline mélangé avec 1 $\frac{1}{2}$ gramme d'eau, eut des crampes violentes ; la respiration devint lente et difficile, tous les membres se paralysèrent, et les pupilles se dilatèrent. Au bout de vingt-quatre heures, l'animal recouvra son état normal ; on le tua, mais on ne trouva rien d'important à l'autopsie. L'aniline injectée dans l'œil produisit une contraction de la pupille en sens inverse.

Sels aniliques. L'aniline à l'état de pureté produit, avec la plupart des acides, des sels neutres et cristallisables, et produit de la chaleur par la combinaison. Mais tant qu'elle contient de l'huile odorante, on n'obtient pas, avec plusieurs acides, de combinaisons cristallisables. Ils cristallisent le plus distinctement d'une dissolution alcoolique, ou par le refroidissement lent d'une dissolution aqueuse, bouillante et saturée. Ces sels sont incolores ; mais à l'air, et surtout quand ils sont humides, ils deviennent roses. L'aniline, ainsi que l'oxyde ammonique, produit, soit des sels doubles, soit d'autres sels dans lesquels le sel neutre de l'autre base est combiné avec l'aniline. Dans les combinaisons qu'elle forme avec les corps halogènes, elle s'empare de l'équivalent d'hydrogène nécessaire pour convertir l'ammoniaque en ammonium, et dans les combinaisons avec les oxydes, l'atome d'eau nécessaire pour la conversion de l'ammoniaque en oxyde ammonique entre dans la combinaison. L'aniline est chassée de ses combinaisons par les alcalis et même par l'ammoniaque ; mais elle chasse cette dernière à l'aide de l'ébullition. Elle précipite les deux oxydes du fer, l'alumine et l'oxyde zincique, mais non les oxydes manganeux, cobaltique, nickolique, plombique, mercureux, argentique et chromique. L'infusion de noix de galle la précipite sous la forme de flocons brun-jaunâtre, qui se dissolvent dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Chlorhydrate anilique. Quand on mélange de l'aniline pure avec de l'acide chlorhydrique, on obtient ce sel sous forme d'une bouillie cristalline. L'aniline impure et odorante donne un sirop visqueux qui présente à

peine des traces de cristallisation. La dissolution éthérée de la base brute, traitée par le gaz acide chlorhydrique ou par l'acide chlorhydrique très concentré, se divise en une dissolution d'huile dans l'éther et un liquide visqueux inférieur qui est le sel impur. Le sel pur se dissout fort bien dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise de ces dissolutions en aiguilles déliées d'une saveur piquante. Il sublime sans altération.

Le *chlorhydrate anilique* donne, avec le *chlorure platinique*, un sel double orange fort peu soluble. Pour qu'il se forme, il faut ajouter un petit excès d'acide chlorhydrique. Quand l'aniline est en excès, il s'opère des décompositions. Si l'on mélange l'aniline avec un volume égal d'alcool avant d'ajouter le chlorure platinique, on n'obtient pas le sel immédiatement sous la forme de précipité ; mais il se dépose, au bout de quelques instants, en belles aiguilles fines, peu solubles dans l'alcool, et qui se dissolvent encore moins dans un mélange d'alcool et d'éther. Ce sel est composé de $Pt\,Cl^2 + N\,H^4\,Cl + C^{12}\,H^8$.

L'aniline produit une combinaison insoluble avec le *chlorure mercurique*; elle se sépare de la dissolution aqueuse sous la forme d'un onguent, et surnage à la surface ; mais elle se précipite de la dissolution alcoolique à l'état pulvérulent, et devient, bientôt après, cristalline. A 100°, le sel reste incolore, mais perd un peu d'aniline. Il contient $3\,Hg\,Cl + NH^3\,C^{12}\,H^8$. Quand on le fait bouillir avec de l'eau, l'aniline s'échappe, et le sel devient jaune. La dissolution bouillante et filtrée dépose pendant le refroidissement un peu de chlorure mercurico-anilique, qui paraît être inaltéré. L'alcool bouillant en dissout une faible quantité, et le dépose, par le refroidissement, à l'état cristallin. Il se dissout aussi dans l'acide chlorhydrique, et si l'on prend trop peu d'acide et qu'on chauffe, il fond sous la couche d'acide et ressemble à une huile rouge. Avec une plus grande quantité d'acide, on obtient une dissolution incolore qui dépose de beaux cristaux incolores, d'un sel qui paraît être un sel double formé de chlorhydrate anilique et de chlorure mercurique.

L'aniline produit, dans le *chlorure cuivrique*, un corps cristallin vert qui paraît être une combinaison d'aniline et de chlorure métallique.

Elle précipite le chlorure stanneux et le chlorure antimonique sous forme de masses caillebottées, dont la dissolution, dans l'acide chlorhydrique chaud et étendu, dépose, par le refroidissement, des sels doubles cristallisés.

L'*iodhydrate anilique* cristallise en tables allongées, et s'obtient quand on dissout de l'iode dans l'aniline. La liqueur devient brune, et dépose le sel quelques instants après. On peut enlever la matière résineuse avec de l'éther. Il est probable qu'on préparerait le sel plus facilement en faisant passer directement de l'acide iodhydrique dans de l'aniline.

L'*acide cyanhydrique* et l'*aniline* ne forment pas de combinaison cristallisable.

Le *fluosilicate anilique* est incristallisable.

Le *sulfate anilique* s'obtient facilement au moyen de la dissolution de la base brute dans l'éther, dans laquelle on verse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, qui réduit le tout en une bouillie. Avec l'alcool anhydre froid, on enlève ensuite l'éther, les huiles et le sel leucolique, et l'on dissout le résidu dans de l'alcool anhydre bouillant, qui dépose le sulfate anilique à l'état cristallin. Ce sel est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool anhydre froid; il se dissout d'autant mieux dans l'alcool que ce dernier contient plus d'eau; il est bien soluble dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante. La dissolution, dans cette dernière, se prend en masse solide par le refroidissement. Par l'évaporation spontanée, elle dépose des croûtes cristallines. Par l'ébullition, la dissolution devient acide et rougit; mais l'hydrogène sulfuré fait disparaître la couleur. Quand on dessèche le sel au bain-marie, on l'obtient à l'état anhydre; mais il prend une couleur rouge-jaunâtre pâle. Soumis à la distillation sèche, il donne d'abord de l'aniline, puis de l'acide sulfureux, et laisse un charbon bulleux très réfractaire.

Un mélange de sulfate anilique et de sulfate aluminique se prend en masse, formée d'un sel double cristallisé, dans lequel on n'aperçoit pas de cristaux octaédriques. Avec le sulfate ferrique, il donne une liqueur rouge foncé, l'aniline se convertit en une résine rouge-brun, et la liqueur contient ensuite de l'oxyde ferreux. Il ne forme pas de combinaison avec le sulfate niccolique ni avec le sulfate cuivrique; mais quand on mélange une dissolution de sulfate cuivrique avec de l'aniline, le sel se combine avec l'aniline, et produit un précipité cristallin vert pâle qui ne s'altère pas à 100°.

Le *sulfite anilique* s'obtient à l'état cristallisé, quand on humecte un verre de montre avec de l'aniline et qu'on y dirige un courant d'acide sulfureux.

Le *nitrate anilique* s'obtient en traitant l'aniline par de l'acide nitrique dilué, et cristallise en aiguilles concentriques, qu'on peut sécher en les exprimant dans du papier joseph. Chauffées avec précaution, elles fondent et subliment ensuite en formant sur le verre un dépôt qui présente des dessins analogues à des fleurs. Quand on le chauffe rapidement, il dégage un peu d'aniline, puis du gaz nitrique, et laisse une masse charbonnée. L'eau-mère qui a déposé le sel est rouge, comme une dissolution cobaltique, et produit, par l'évaporation, des efflorescences qui sont bleues sur les bords. Quand on mélange l'aniline avec de l'acide nitrique très concentré, elle se prend en masse cristalline rose.

Le *nitropicrate anilique* s'obtient en versant de l'aniline dans une dissolution alcoolique d'acide nitropicrique. Le sel est un précipité jaune-citron, soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose à l'état cristallin par le refroidissement.

Le *phosphate anilique* cristallise immédiatement quand on mélange l'aniline avec de l'acide phosphorique, qui n'est pas trop dilué. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Chlorite anilique. Il n'est pas bien sûr que l'on puisse donner ce nom à la bouillie vert-bleu, à laquelle se réduit un mélange d'aniline et de quelques gouttes d'acide chloreux, préparé d'après la méthode de M. *Millon.* M. *Fritzsche* le préparait en ajoutant de l'aniline à un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate potassique; quelques instants après, il se précipitait sous la forme de flocons bleu-violet. Il le représente par la formule $C^{24} H^{20} N^{4} + \dot{Cl}$. On peut bien mettre en doute l'exactitude de cette formule; ce qui est certain, c'est que, lorsqu'on lave le sel et qu'on le dissout dans de la potasse, la dissolution donne la réaction du chlore. Si l'on dissout de l'aniline dans de l'alcool, qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, qu'on porte à l'ébullition et qu'on ajoute peu à peu quelques écailles de chlorate potassique, on obtient, sans que la dissolution bleuisse, des écailles jaune d'or, qu'on peut laver avec de l'eau, et qui sont du chloranile $= C^{6} Cl^{4} O^{2}$ (Rapport 1841, p. 176).

L'aniline ne se combine pas avec l'*acide carbonique.*

L'*oxalate anilique* cristallise d'une dissolution aqueuse, saturée et bouillante, en prismes rhomboïdaux, obliques, anhydres et groupés en forme d'étoiles. On l'obtient le plus facilement en dissolvant l'acide oxalique dans l'alcool et le saturant par de l'aniline; la dissolution se convertit en une bouillie de petits cristaux qu'on lave avec de l'alcool, et qu'on exprime. Il se dissout fort bien dans l'eau, surtout à chaud; mais il est peu soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. La dissolution aqueuse prend facilement une réaction acide, se colore à l'air et précipite une poudre brun-rouge. Le sel perd de l'aniline à 100°, et devient jaune.

L'*acétate anilique* est incristallisable.

Le *tartrate anilique* cristallise en longues aiguilles dans une dissolution aqueuse, saturée à chaud.

Produits de décomposition de l'aniline, a, *par le chlore.* Quand on fait absorber du chlore à de l'aniline, soit seule, soit en dissolution dans l'eau, elle se convertit en une masse analogue au goudron. Cette masse, soumise avec de l'eau à la distillation, produit un corps cristallisé, qui passe avec les vapeurs d'eau, et qui est le chlorindatmite de M. *Erdmann.* Quand, après la distillation de l'eau, on continue à chauffer la masse résineuse sèche, on obtient une huile jaune qui, par le refroidissement, se prend en masse cristalline, et qui est le chlorindoptène du même chimiste (Rapp. 1841, p. 175), l'acide chlorophénisique de M. *Laurent.* Lorsqu'on dissout l'aniline anhydre dans de l'acide chlorhydrique concentré, et qu'on ajoute du chlorate potassique, il y a une vive réaction, et l'on obtient un corps résineux rouge, qui, traité par l'alcool, laisse un résidu insoluble

de chloranile. Si l'on évapore à siccité la dissolution alcoolique de la résine, et qu'on distille le résidu, on obtient au commencement un peu de chloranile sublimé, puis de l'acide chlorhydrique, et dans la cornue, il se forme des cristaux de l'acide chlorindopténique de M. *Erdmann*, ou de l'acide chlorophénusique de M. *Laurent*.

b) *avec le brome*. Lorsqu'on mélange une dissolution d'aniline dans l'acide chlorhydrique avec de l'eau de brome, il se forme un précipité blanc faiblement bleuâtre, qui ne tarde pas à devenir cristallin. Ce corps est le bromaniloïde $C^{12} H^{8} + NBr^{3}$ de M. *Fritzsche* (Rapport 1843, p. 269).

c) *avec l'acide nitrique*. Quelques gouttes d'acide nitrique fumant, qu'on verse dans de l'aniline anhydre, lui communiquent immédiatement une fort belle couleur bleu foncé, qui, sous l'influence de la plus faible chaleur, passe au jaune; la réaction devient ensuite excessivement vive, et se termine quelquefois par une explosion. La liqueur présente successivement toutes les nuances de couleurs, jusqu'à ce qu'elle acquière une couleur rouge écarlate foncé, et dépose finalement des cristaux en forme de tables, qui sont de l'acide nitropicrique. L'acide nitrophénisique de M. *Laurent* ne se forme pas dans cette réaction.

d) *par l'hypermanganate potassique*. Quand on mélange une dissolution d'hypermanganate potassique avec de l'aniline, elle se prend en une bouillie d'oxyde manganique, et la liqueur contient de l'oxalate ammonique.

e) *avec le potassium*. L'aniline anhydre dissout le potassium sans dégagement d'hydrogène, et se convertit en une bouillie violette, sur laquelle surnagent des gouttes d'aniline non décomposée. La nature de cette combinaison n'a pas encore été déterminée. Il ne se forme pas de cyanure potassique. Mais quand on chauffe du potassium dans une atmosphère de gaz d'aniline, il se forme du cyanure potassique, qu'on peut extraire de la masse noire et charbonnée.

LEUCOLINE. — La leucoline compose les $\frac{2}{3}$ de la quantité de base qu'on peut extraire de l'huile de houille. On l'obtient facilement à l'état de pureté, quand, à la distillation de l'huile seule ou avec de l'eau, on recueille séparément les premières portions, qui bleuissent par une addition d'hypochlorite calcique. On la délivre des huiles étrangères et de l'eau exactement de la même manière que l'aniline.

L'analyse élémentaire de la leucoline a produit, C = 75,12 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	82,666	18	83,109
Hydrogène . .	6,262	16	6,091
Nitrogène. . .	11,072	2	10,800

$= NH^{3} + C^{18} H^{10}$. Poids atomique = 1639,04.

La leucoline qu'on obtient par la méthode de purification indiquée plus haut est ordinairement faiblement jaunâtre. Pour la décolorer, on précipite une dissolution alcoolique de chlorure mercurique par la leucoline, on décompose le précipité, bien lavé, par l'hydrogène sulfuré; on évapore la dissolution de chlorhydrate leucolique qui en résulte, et l'on distille le sel avec de l'hydrate potassique. Le produit de la distillation est incolore jusqu'à la dernière goutte.

La leucoline est un liquide oléagineux, d'une odeur désagréable, qui rappelle celle de l'essence d'amandes amères, et d'une saveur brûlante. Elle reste liquide à $-20°$, et entre en ébullition à 239°. La pesanteur spécifique en est 1,081 à 10°. Elle réfracte la lumière plus fortement que l'aniline; l'indice de réfraction en est 1,645, ainsi que celui du sulfide carbonique. Elle est pour ainsi dire un non conducteur de l'électricité. Elle partage, avec l'aniline, la propriété de ne produire une réaction alcaline que sur la couleur violette de dahlia.

Exposée à l'air, elle en absorbe l'oxygène, devient jaune, se résinifie, et laisse pour cette raison un résidu jaune quand on la distille. A l'approche d'un corps en combustion, elle s'enflamme, et brûle avec une flamme lumineuse mais fuligineuse.

A l'état de gaz, elle n'est pas décomposée par la chaleur rouge; on peut la faire passer sur de la chaux vive incandescente, sans qu'elle en soit altérée.

Elle se dissout très peu dans l'eau froide, et un peu plus dans l'eau bouillante. L'éther l'extrait de cette dissolution. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'aldéhyde, l'acétone, le sulfide carbonique, les huiles grasses et les essences. A l'égard du soufre, du phosphore, de l'arsenic, de la colophane, du copal, du camphre et du caoutchouc, elle se comporte comme l'aniline, mais elle ne coagule pas le blanc d'œuf.

Elle agit sur les animaux vivants comme l'aniline, mais avec moins d'intensité. Avec les sels, elle produit les réactions qui ont été décrites à l'égard de l'aniline, excepté avec l'hypochlorite calcique, qui ne la bleuit pas. Elle donne un précipité jaune-brun avec l'infusion de noix de galle.

Sels leucoliques. Il est évident que la leucoline, comme l'aniline, s'assimile dans les sels haloïdes 2 at. d'hydrogène, et dans les oxysels, 1 at. d'eau. Ces sels cristallisent beaucoup moins facilement que les sels aniliques; ils sont inodores. Les alcalis l'en séparent sous la forme d'un coagulum, qui se rassemble à la longue et forme une huile. A froid, l'ammoniaque la chasse de ses sels; mais elle chasse l'ammoniaque à l'aide de la chaleur. Quand on verse de l'aniline sur un sel leucolique, elle en dégage immédiatement une odeur de leucoline, d'où il résulte que cette dernière est une base plus faible que l'aniline.

Le *chlorhydrate leucolique* se réduit, par la dessiccation dans le vide, en un sirop épais. On obtient des traces de cristaux, en faisant passer du gaz acide chlorhydrique dans une dissolution éthérée de leucoline.

Le chlorhydrate leucolique donne, avec le chlorure platinique, un sel double cristallin jaune pâle, un peu soluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout en faible quantité dans l'acide chlorhydrique. L'évaporation spontanée de cette dissolution et de la dissolution aqueuse le fournit en cristaux, qui ont la forme de verrues. Cette combinaison est représentée par la formule $Pt\,Cl^2 + NH^4\,Cl\,C^{18}\,H^{10}$.

Il forme, avec le chlorure mercurique, une masse visqueuse. Si le chlorure est dissous dans l'alcool, et la dissolution pas trop concentrée, la combinaison se précipite en poudre blanche cristalline, composée de $2\,Hg\,Cl + NH^3\,C^{18}\,H^{10}$.

Le chlorhydrate leucolique forme, avec le chlorure stanneux, un sel double qui se précipite sous la forme d'une huile jaune, qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline.

La leucoline précipite le chlorure antimonique et se combine avec lui. Quand on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique bouillant, on obtient par le refroidissement un sel double cristallisé.

Le *sulfate leucolique* se présente sous la forme d'un sirop. Lorsqu'à une dissolution éthérée de leucoline on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, il s'en sépare une liqueur visqueuse qui, au bout de quelque temps, abandonnée à elle-même sous la couche d'éther dans un flacon fermé, devient cristalline. Si on la dissout ensuite dans de l'alcool anhydre, on obtient des cristaux mieux déterminés, mais qui sont déliquescents.

Nitrate leucolique. L'acide nitrique étendu se combine avec la leucoline, et forme avec elle une dissolution jaune qui, par l'évaporation dans le vide, cristallise assez facilement en aiguilles concentriques incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel ne cristallise pas dans l'alcool ; il est insoluble dans l'éther. Exposé à l'air, il devient à la longue rouge de sang. Chauffé légèrement, il se sublime et dépose des étoiles cristallines.

Le *nitropicrate leucolique* ressemble parfaitement au sel anilique.

L'*oxalate leucolique* cristallise difficilement, et forme une masse rayonnée et visqueuse ; il se dissout fort bien dans l'alcool, l'eau et l'éther : cette propriété fournit un moyen facile de séparer l'aniline de la leucoline. On dissout de l'acide oxalique dans l'alcool, et on le sature par une dissolution alcoolique ou éthérée du mélange des deux bases. Au bout de peu de temps, tout l'oxalate anilique se dépose à l'état cristallin ; il ne reste dans la dissolution que le sel leucolique souillé par une fort petite quantité de sel anilique.

Un mélange de leucoline et d'acide chromique solide s'échauffe au point qu'il prend feu ; l'acide chromique dissous la résinifie. Elle forme avec l'acide chlorhydrique et le chlorate potassique une huile orange qui se fige par le refroidissement, qui est insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool chaud, d'où elle se dépose à l'état amorphe pendant le refroidissement. La leucoline s'échauffe au contact du chlore, et se convertit en une résine noire ; le brome produit une modification analogue ; l'iode s'y dissout, mais ne se dépose pas en cristaux comme dans l'aniline ; l'acide nitrique fumant n'agit que faiblement sur elle ; on peut la distiller à plusieurs reprises sur de l'acide nitrique fumant, sans que la quantité de nitrate leucolique soit sensiblement altérée. Un grand excès d'acide et une ébullition prolongée la convertit en une résine soluble dans la potasse, mais il ne se forme pas d'acide nitropicrique. La leucoline convertit l'hypermanganate potassique en oxyde manganique, et produit elle-même de l'acide oxalique et de l'ammoniaque. Le potassium s'y dissout avec dégagement d'hydrogène, mais la combinaison est incolore.

NAPHTALINE. — Le travail de M. *Laurent* sur la naphtaline, dont il a été question dans le Rapport précédent, pag. 304, a été publié dans son entier (1). Ce Mémoire est à la fois une polémique et une exposition de tous les produits de métamorphoses de la naphtaline par le chlore, le brome et l'acide nitrique, parmi lesquels il s'en trouve quelques uns qui sont nouveaux, et qui présentent plusieurs isoméries ; il se termine par une théorie basée sur les idées particulières de M. *Laurent*, et qui s'étend sur toute la chimie. Son but n'était point de faire accorder sa théorie avec les opinions simples, qui sont en vigueur sur la chimie inorganique ; il a cherché, au contraire, à ramener ces dernières à s'accorder avec sa théorie sur les produits de métamorphoses. Je dois renvoyer au travail original ceux qui seraient désireux d'en prendre connaissance.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DU SUCCIN. — On a publié un travail sur la distillation sèche du succin par MM. *Pelletier* et *Walter* (2), qui a été interrompu par la mort du premier de ces chimistes. La distillation du succin se divise en trois périodes. Dans la première, le succin gonfle, donne de l'acide succinique, de l'eau et une huile volatile, qui, au commencement, est peu colorée et très fluide, et qui devient ensuite visqueuse et brune. Cette période se termine quand le succin est fondu ; le résidu est à l'état convenable pour être employé comme vernis. La seconde période comprend la décomposition du succin fondu. La résine, sous l'influence d'une plus forte chaleur, entre en ébullition, produit une huile empyreumatique liquide et jaune en abondance, et laisse une masse charbonnée un peu boursouflée. Enfin, dans la troisième période, on chauffe cette masse au rouge, et l'on

(1) Revue scientif. et industrielle, XI, 361 ; XII, 193 ; XIII, 66 ; XIV, 74, 313.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 89.

obtient une sorps solide jaune qui a la consistance de la cire, qui sublime, et qui est le camphre de succin de M. *L. Gmelin ;* il ne reste ensuite que du charbon.

Ce corps jaune est composé de trois corps distincts ; l'un d'eux est résineux, et peut en être extrait par l'éther, qui laisse un corps écaillé jaune insoluble. Ce dernier, qui au fond est le camphre de succin, traité plusieurs fois de suite par de petites portions d'alcool anhydre bouillant, devient de plus en plus jaune, et l'alcool dépose des écailles cristallines qui sont, au commencement, peu colorées ; mais les dissolutions suivantes les fournissent avec une couleur jaune d'une intensité croissante. La partie qui reste dissoute dans l'alcool donne par l'évaporation des écailles analogues encore moins colorées ou presque incolores ; en un mot, il est évident que la portion insoluble dans l'éther est formée de deux corps, dont l'un est incolore, cristallisé en écailles, et est assez soluble dans l'alcool, et dont l'autre, qui est jaune, est beaucoup moins soluble, et colore celui qui cristallise par le refroidissement. Bien qu'on n'ait pas réussi à séparer toute la masse en ces deux corps, on a cependant pu, par des traitements réitérés par l'alcool anhydre, obtenir de petites quantités de chacun de ces deux corps à l'état de pureté.

La *matière jaune* est insoluble dans l'eau, et se dissout à peine dans l'alcool anhydre bouillant et dans l'éther. On l'obtient plutôt à l'état pulvérulent qu'à l'état cristallin ; elle fond à 240°, et sublime à une température supérieure en éprouvant une décomposition partielle. L'acide sulfurique froid ne l'attaque pas ; mais à chaud il la dissout avec une couleur bleu-verdâtre foncé ; l'acide nitrique la convertit, à l'aide de l'ébullition, en un corps résineux rouge.

On l'a trouvée composée de :

Carbone.	94,4
Hydrogène.	5,8

Elle est par conséquent le chrysène découvert par M. *Laurent*, et retiré par ce dernier du goudron (Rapp. 1838, pag. 444, éd. s.).

Les *cristaux incolores* composent la majeure partie du résidu jaune insoluble dans l'éther. Ce corps est blanc, cristallisable, inodore, peu soluble dans l'alcool anhydre froid et dans l'éther, mais cependant plus que le précédent. Il fond à 160° ; il distille à une température supérieure à 300°, et coule comme de la cire ; il se dissout dans les huiles grasses et dans les essences. L'acide sulfurique froid ne le dissout pas ; mais à chaud il en est coloré en bleu foncé ; la couleur disparaît quand on ajoute de l'eau, mais elle reparaît de nouveau par la concentration. Quand on chauffe plus fortement, ils se décomposent mutuellement ; l'acide nitrique le convertit, par l'ébullition, en un corps résineux jaune.

L'analyse élémentaire a donné :

Carbone. . .	95,6	95,3	95,8
Hydrogène. .	5,6	5,8	5,5

D'après cela, il serait de l'idrialine (Rapp. 1834, pag. 134, éd. s.), qui est isomérique avec le chrysène. Ils ont proposé le nom de succisterène, pour ceux qui ne veulent pas le considérer comme étant de l'idrialine.

La *résine soluble dans l'éther* n'a pas été examinée.

Les huiles qui passent à la distillation dans la seconde période sont un mélange de plusieurs huiles qui ne contiennent pas d'oxygène, et qui ont des points d'ébullition différents situés entre 130° et 400°.

Leur composition oscille autour de celle de l'essence de térébenthine. Elles sont décomposées par les acides concentrés et particulièrement par l'acide sulfurique concentré. Les premières qui passent à la distillation deviennent bleues au contact de l'acide sulfurique et quand on leur fait absorber du gaz acide chlorhydrique; mais elles ne forment pas avec ce dernier une combinaison analogue au camphre. Les dernières huiles ne produisent pas cette coloration. Les acides les décomposent, du reste, comme l'essence de térébenthine et plusieurs autres huiles empyreumatiques. Le minimum de carbone qu'elles aient donné à l'analyse est 88,62 p. 100, et le maximnm 90,49 p. 100. Cette dernière huile n'entrait en ébullition qu'au-dessus de 300°. Je rappellerai, à cette occasion, l'analyse du succineupion par M. *Elsner* (Rapp. 1843, p. 324).

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE LA RÉSINE DE GAYAC. — M. *A. Sobrero*, jun. (1) a soumis la résine de gayac à la distillation sèche, et en a retiré une huile empyreumatique composée d'une huile indifférente et d'une huile acide. A une seconde distillation dans un courant d'hydrogène, on obtient dans le premier tiers l'huile indifférente; le point d'ébullition s'élève peu à peu à 210°; on change alors de récipient, et les deux autres tiers conservent pendant la distillation le même point d'ébullition et constituent l'huile acide qu'il appelle *acide pyrogaïque*. Cet acide est incolore; il a la même odeur que la résine de gayac brûlée, une saveur poivrée qui rappelle celle des clous de girofle; pes. sp. 1,119 à 22°, bout à 210°; la densité de son gaz et 4,898. Il est peu soluble dans l'eau, et se dissout fort bien dans l'alcool et l'éther. Il absorbe l'oxygène de l'air, et devient successivement jaune, rouge et enfin trouble. C'est pour cela qu'il faut le distiller dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique. Il se dissout dans la potasse caustique, mais non dans le carbonate. Cette combinaison absorbe l'oxygène encore plus rapidement, et ne tarde pas à

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 381; Ann. de Chim. et de Phys., IV, 274.

déposer du charbon (?). La dissolution alcoolique de cet acide réduit les sels argentiques et cuivriques et convertit les sels d'oxydes en sels d'oxydules. Le chlore le convertit en un corps fusible, chloré et cristallisable, qui sublime facilement et se dépose en longues aiguilles. La dissolution alcoolique produit avec l'acétate plombique basique un précipité blanc, qui ressemble au chlorure argentique, qui fond à 100° et se fige en formant une masse transparente et cassante analogue à une résine. Le sel plombique est soluble dans l'alcool, et en est séparé par l'eau ou par l'évaporation. L'analyse de l'acide a donné, C = 75,9 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	68,68	15	68,70
Hydrogène. . . .	6,83	18	6,87
Oxygène. . . .	24,49	4	24,43

= $C^{15} H^{18} O^4$ ou selon M. *Sobrero* $\dot{\text{H}} + C^{15} H^{16} O^3$. Le sel plombique a fourni :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	25,55	15	25,41
Hydrogène. . . .	2,30	18	2,54
Oxygène.	9,45	4	9,05
Oxyde plombique .	62,70	2	63,00

= $2 \dot{\text{P}}\text{b} + C^{15} H^{16} O^3 + \dot{\text{H}}$. Si, d'après cette composition, on calcule la densité du gaz de l'acide, dans la supposition que 37 vol. se sont condensés en 4 vol., on obtient 4,53.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DU SANG-DRAGON. — MM. *Glénard et Boudault* ont soumis le sang-dragon à la distillation sèche. Au commencement il fond et ne dégage presque qu'une eau acide jusqu'à 210°. La décomposition devient plus complète à une température supérieure ; il dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde carbonique (?), une fumée blanche qui se condense dans le récipient sous la forme d'un corps oléagineux rouge, et il reste dans la cornue un charbon poreux et brillant. Pour mieux séparer l'huile du produit de la distillation, on mélange ce dernier avec du chlorure calcique, et on le soumet à une nouvelle distillation. On obtient au commencement une huile plus légère que l'eau, puis une huile plus pesante que l'eau et enfin des cristaux qui paraissent être de la naphtaline. Le résidu dans la cornue est une poix rouge.

L'huile légère, soumise à de nouvelles distillations avec de l'eau, puis enfin avec du chlorure calcique, laisse un corps blanc, qui a l'éclat de la nacre de perle, qui est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'hydrate potassique, et qui, quand on l'allume, brûle comme une résine et ne laisse pas de résidu.

L'huile volatile légère qu'ils appellent *dracyle* est incolore ; elle a une odeur qui rappelle celle de la benzine ; pes. sp. 0,78 à 22° ; elle réfracte fortement la lumière, ne se solidifie pas à — 15°, bout entre 125° et 127°, est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences. Elle est composée de $C^{16} H^{20}$; la densité de son gaz est 3,7. En calculant cette dernière, dans la supposition que 36 vol. sont condensés en 4 vol., on trouve 3,65.

Le potassium n'agit pas sur elle. L'acide sulfurique la dissout à l'aide de la chaleur. Elle se combine avec le chlore, en dégageant de l'acide chlorhydrique, et se transforme en une masse visqueuse d'une odeur aromatique, qui excite des larmoiements. La chaleur la décompose ; elle est composée de $C^{16} H^{12} Cl^{8}$.

Quand on traite le dracyle par 6 à 8 fois son poids d'acide nitrique chaud, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz nitreux, on obtient un liquide rouge huileux qui, après le refroidissement, se prend en bouillie formée d'une masse floconneuse. L'eau bouillante en dissout un nouvel acide, et la partie insoluble donne par la distillation avec l'eau une huile volatile qui partage l'odeur et les propriétés de l'essence d'amandes amères, mais qui contient du nitrogène. Elle se dissout dans la potasse caustique et en est précipitée par les acides. Traitée par la potasse, elle dégage de l'ammoniaque.

L'*acide* cristallise de la dissolution bouillante et filtrée, et doit encore être purifié par de nouvelles cristallisations. Ils le désignent par *acide nitrodracylique*. Il se présente en aiguilles prismatiques fines, groupées en étoiles, peu solubles dans l'eau froide et très solubles dans l'alcool. Elles peuvent être sublimées, et se déposent de nouveau sous la forme d'aiguilles. Cet acide décompose les carbonates et produit des sels solubles et cristallisables. L'acide anhydre se compose de $C^{16} H^{12} O^{3} + \dddot{\text{N}}$.

Le *sel ferreux* est un précipité blanc qui rougit à l'air. Le *sel cuivrique* est un précipité pulvérulent vert. Le *sel plombique* cristallise en aiguilles blanches, le *sel argentique* en croûtes formées de verrues. Ces sels détonent sous l'influence de la chaleur.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE LA GLYCÉRINE. — M. *Redtenbacher* (1) a publié ses belles recherches sur la distillation de la glycérine, dont j'ai donné un extrait dans le Rapport précédent, p. 317, d'après les communications qu'il m'avait faites. Il a définitivement adopté le nom d'*acide acrylique* pour l'acide que produit l'acroléine. Je vais rendre compte ici de ce qui a été omis dans le Rapport précédent.

On obtient l'*acide acrylique concentré* en introduisant de l'acrylate argentique dans une boule de verre qu'on plonge dans un mélange froid, et

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 113.

au travers de laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Quand la première réaction, qui est très vive, a eu lieu, on peut retirer la boule du mélange et soutenir la décomposition par la chaleur. Sans cette précaution il est difficile d'éviter de petites détonations. Quand l'opération est terminée on décante l'acide, et on le sépare, par la distillation, de l'hydrogène sulfuré, qui s'échappe le premier. Il est incolore, d'une odeur acide agréable qui rappelle l'acide acétique et l'empyreume, dont il conserve l'odeur même à l'état dilué. Il a une saveur franchement acide; l'acide nitrique le convertit en acide formique et en acide acétique. Il est composé de $\dot{\overline{H}} + C^6 H^6 O^3$; on comprend facilement qu'il donne lieu à ces acides, car une addition de 6 at. d'oxygène donne 3 at. d'acide formique, et l'oxydation de 2 at. de carbone, à l'état d'acide carbonique, donne 1 at. d'acide acétique.

Acrylate éthylique. L'acide acrylique concentré produit, avec l'alcool et l'acide sulfurique, un éther qu'on peut séparer de la même manière que l'acide acétique. Cet éther a une odeur qui rappelle à la fois l'éther formique et le raifort; il avait la même composition que l'éther formique. A une autre reprise, on a préparé cet éther au moyen d'acrylate parfaitement pur, d'alcool et d'acide sulfurique, et l'on a obtenu un éther limpide, très fluide, d'une odeur agréable, et qui entrait en ébullition à 63°. Mis en contact avec du chlorure calcique fondu, ce dernier en retirait de l'eau et devenait demi-transparent et cristallin. Ce sel cristallisé, au bout de 12 heures, était devenu blanc, pulvérulent, et était en suspension dans l'éther, qui, lui-même, était très fluide, et dont l'odeur n'avait pas changé. L'analyse a prouvé qu'il avait été converti en acétate éthylique.

M. *Redtenbacher* croit que cette métamorphose est due à l'excès de chaux du chlorure calcique. 2 at. d'acide acrylique et 3 at. d'eau produisent 3 at. d'acide acétique. Par conséquent, quand 2 at. d'acrylate éthylique et 3 at. d'eau sont en présence d'un atome de chaux, il se forme 2 at. d'acétate éthylique et 1 at. d'acétate calcique.

DISACRONE. — Lorsque l'acroléine reste longtemps en contact avec de l'eau, ou qu'on conserve l'acroléine anhydre pendant un ou deux ans, elle donne lieu à un corps floconneux. Dans le Rapport précédent, j'ai dit que, lorsque l'accès de l'air est très limité, il se forme en outre, dans la liqueur, un mélange d'acide acétique, d'acide formique et d'acide acrylique. M. *Redtenbacher* a appelé ce corps *disacryle;* nom que je propose de changer contre celui de *disacrone*, parce que la terminaison *yle*, en chimie végétale, distingue un radical, tandis que ce corps est un oxyde.

Pour avoir le disacrone pur, on n'a qu'à le laver et le sécher. Après avoir été séché à 100°, il a donné à l'analyse, C = 75,12 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	60,721	10	60,651
Hydrogène. . . .	7,394	14	7,051
Oxygène.	31,885	4	32,298

Il est donc évident que, si de 2 at. d'acroléine $= C^{12} H^{16} O^4$, il se sépare $C^2 H^2$, en vertu de l'oxydation, sous la forme d'acide acrylique, d'acide formique ou d'acide acétique, il reste 1 at. de disacrone.

Ce corps se réduit, par la dessiccation, en une poudre blanche, fine, légère, idio-électrique, inodore, insipide et insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfide carbonique, les huiles grasses, les essences, les acides et les alcalis. Quand on le fond avec la potasse, il se combine avec elle, et les acides en reprécipitent des flocons blancs. Dans une autre préparation, il a obtenu un autre corps qui avait exactement le même aspect extérieur que le précédent, mais qui à 100° fondait et se réduisait en une masse résineuse jaune pâle, soluble dans l'alcool, l'éther et l'alcali. Il l'a analysé et a été conduit à la formule $C^{20} H^{26} O^3$, qui paraît devoir appartenir à un des corps intermédiaires de la décomposition progressive de l'acroléine; il l'a appelé *disacrylharts* (mieux vaut disacronharts).

ACROLHARTS. — L'acroléine se résinifie avec la potasse comme l'aldéhyde; il désigne par *acrylharts* (mieux acrolharts) la résine qui en résulte. Il paraît qu'elle est composée de plusieurs résines, dont la composition s'approche beaucoup de celle du disacron, ce qui porte à croire qu'elles sont isomériques avec ce dernier.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DU TABAC. — M. *Zeise* (1) a examiné les produits de la distillation du tabac à fumer; dans ce but, il a introduit plusieurs livres de tabac dans une de ces bouteilles de fer, dans lesquelles on expédie le mercure; il l'a munie d'un tube de dégagement et de récipients convenables, et a distillé le tabac en donnant graduellement plus de chaleur, jusqu'à ce qu'à la fin la cornue de fer entra en incandescence; il obtint des gaz, une eau ammoniacale rouge-brun, et une masse goudronneuse noir-brun.

En soumettant ce goudron à une nouvelle distillation avec un peu d'eau, il a produit une eau ammoniacale, sur laquelle surnageait une huile jaune pâle, douée d'une odeur forte, et a laissé un résidu résineux.

Ce dernier, soumis à la distillation avec de l'acide sulfurique étendu, a produit une autre huile d'une odeur fétide, différente de la première, surnageant sur une eau acide.

Le résidu était noir, cassant et résineux. Il a été réduit en poudre et traité par de l'eau bouillie, tant que celle-ci en retirait de l'acide sulfurique

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 212.

et devenait brune. Après ces lavages, la poudre était brun-noir. L'alcool la séparait en une poudre insoluble et un corps soluble qui était mou après l'évaporation de l'alcool, qui ne durcissait pas par la chaleur, et d'où l'acétone retirait un corps brun foncé, qui restait brun après la distillation de l'acétone, mais qui, à l'aide de lavages par de petites portions d'acétone, devenait finalement gris et se comportait comme la paraffine. Il ne formait qu'une minime partie de ce qui se dissolvait dans l'alcool.

Ce que l'acétone ne dissolvait pas avait la propriété de donner lieu, quand on l'humectait avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré, à une vive déflagration qui pénétrait dans toute la masse, et de laisser ensuite une masse visqueuse gris-brun. L'hyperoxyde plombique et l'acide chromique ne produisaient rien de semblable.

Revenons maintenant à l'eau ammoniacale qui passe, avec le goudron, dans la distillation du tabac. Quand elle a été filtrée, elle est claire et brune. Distillée isolément, elle produit une très petite quantité de l'huile que fournit la distillation du goudron. Si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique au résidu et que l'on continue la distillation, on obtient une eau fort acide. L'acide qui y est contenu est l'acide butyrique.

L'eau obtenue par la distillation du goudron mélangé avec de l'eau, et qui accompagnait l'huile, contenait du butyrate ammonique, et celle qui passait dans le récipient quand on distillait le résidu du goudron avec un peu d'acide sulfurique étendu, contenait de l'acide butyrique.

M. *Zeise* rappelle à cette occasion que les sels neutres que forme l'acide butyrique avec l'oxyde cuivrique et l'oxyde argentique sont très peu solubles dans l'eau; que le premier est un précipité vert, et le second un précipité blanc. Le sel cuivrique qui avait été décrit auparavant était du bibutyrate cuivrique; le butyrate alcalin donne aussi un précipité blanc avec le sous-acétate plombique.

L'huile volatile, qui distille quand on chauffe le goudron avec de l'eau, doit être agitée à plusieurs reprises avec de l'eau, séchée sur du chlorure calcique fondu, et distillée une couple de fois, opération après laquelle elle laisse toujours un petit résidu goudronneux, qui résulte de la décomposition de l'huile sous l'influence de l'air; elle s'obtient ainsi presque complétement incolore, mais elle fonce rapidement au contact de l'air en vertu de ce goudron brun qui se forme. La pesanteur spécifique en est 0,850; elle bout à 195°; elle est très inflammable, et brûle avec une flamme très claire et fuligineuse; elle se laisse mélanger avec l'alcool et l'éther, absorbe le gaz acide chlorhydrique en petite quantité, et devient rouge-brun et visqueuse. L'ammoniaque lui rend sa fluidité et la couleur jaune pâle; il l'a trouvée composée de 71,25 de carbone et de 12,01 d'hydrogène. En supposant que le reste soit de l'oxygène, on obtient par le calcul la formule $C^{11} H^{22} O^2$; mais il y a trouvé des quantités variables de

nitrogène jusqu'à 3 p. 100. On est surpris de voir que ce chimiste, si circonspect et prévoyant à l'ordinaire, ait complétement oublié que l'on obtient souvent des bases oléagineuses dans la distillation sèche de corps nitrogénés, et ici en particulier la nicotine.

La potasse caustique la résinifie à l'aide de la chaleur, et donne lieu à une huile aromatique qu'on peut séparer de la résine en la distillant avec de l'eau. Quand on fait digérer l'huile pendant 5 à 6 heures avec une dissolution assez concentrée d'hydrate potassique pour que ce dernier ne s'y dissolve pas en entier, et qu'on dispose l'appareil de manière que l'huile qui se volatilise se condense et coule dans la dissolution, l'huile se convertit, 1° en une petite quantité d'ammoniaque; 2° en une huile volatile différente des précédentes, dont le point d'ébullition est + 220°, dans laquelle le potassium n'est pas altéré, et qui contient 79,6 p. 100 de carbone et 10,0 d'hydrogène : si ce qui manque est de l'oxygène, on peut la représenter par la formule $C^{21} H^{32} O^2$; 3° en un corps insoluble dans l'eau, et que l'eau sépare de la masse alcaline; et 4° en acide butyrique, qu'on obtient en distillant la liqueur alcaline filtrée avec de l'acide sulfurique. L'acide butyrique hydraté contient ainsi que l'huile un multiple de C H, de sorte qu'on comprend facilement la formation d'acide butyrique, puisque l'ammoniaque et l'huile volatile sont des produits de la destruction de l'huile nitrogénée.

L'huile volatile qu'on obtient par la distillation du goudron avec de l'acide sulfurique étendu, est brune, et a une réaction acide qu'on ne peut pas enlever par des lavages. Soumise à une nouvelle distillation, sur une lessive de potasse, elle a donné une huile jaune-blanchâtre, épaisse et d'une odeur différente. La potasse ne contenait ensuite point d'acide butyrique. Cette huile renferme 3 p. 100 de nitrogène environ.

Voici maintenant les produits qui se forment quand on fume du tabac. M. *Zeise* bourra une pipe, l'alluma et fit passer la fumée, qui était aspirée par un aspirateur, dans trois expériences A, dans de l'acide sulfurique étendu, B dans une espèce de potasse, et C dans un tube de verre garni de fragments de verre et bien refroidi.

Il obtint, dans l'*acide sulfurique*, un corps brun, pulvérulent, insoluble, analogue à celui de la distillation du goudron avec de l'acide sulfurique, et qui était insoluble dans l'alcool; dans la *potasse* de l'ammoniaque libre, de l'acide butyrique, de l'huile empyreumatique, une résine empyreumatique, de l'acide carbonique; et dans le *tube*, les mêmes produits que ceux de la distillation du tabac dans la cornue de fer.

NICOTINE DANS LA FUMÉE DE TABAC. — M. *Melsens* (1) a répété l'expérience de M. *Zeise*, en ayant principalement en vue de découvrir la pré-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IX, 465.

sence de la nicotine. Il imita artificiellement l'action de fumer, en employant pour cela 4 ½ kilog. de tabac de Virginie, recueillit les produits, es traita par l'acide sulfurique, ajouta ensuite de la potasse à la dissolution concentrée, laissa évaporer l'ammoniaque, recueillit, au moyen de l'éther, la base brune huileuse, et la purifia par une nouvelle distillation sur l'hydrate potassique, la traitant ensuite par le potassium, et la distillant derechef. Il obtint de cette manière 30 grammes de nicotine dont j'ai déjà cité l'analyse pag. 233. Il est cependant possible que M. *Melsens* ait aussi obtenu une autre base oléagineuse, formée par la distillation et mélangée avec elle. Les expériences de M. *Melsens* expliquent, du reste, l'effet de la fumée de tabac sur les personnes qui n'ont pas l'habitude de fumer, et qui est dû à la présence de la nicotine.

ACÉTONE, TRAITÉ PAR L'AMMONIAQUE ET LE SOUFRE. — M. *Zeise* (1) a décrit quelques nouveaux corps qui sont engendrés par la réaction réciproque de l'acétone de l'ammoniaque et du soufre. On sature l'acétone anhydre avec du gaz ammoniac sec, et l'on ajoute ensuite un excès de soufre sec, réduit en poudre très fine. Le soufre se dissout peu à peu; la dissolution devient successivement verte, jaune-brun et brune ; quand elle ne dissout plus de soufre, on la sature de nouveau par du gaz ammoniac, et l'on ajoute un excès de soufre. Lorsqu'elle est saturée de soufre, elle forme une liqueur épaisse, brun foncé et alcaline, complétement soluble dans l'alcool et l'acétone. Après avoir séparé ces derniers par la distillation, l'éther extrait une partie du résidu, et laisse une matière résineuse, brune et insoluble.

THACCÉTONE. — La dissolution éthérée renferme un corps que l'on peut en extraire au moyen de l'eau, et que M. *Zeise* appelle *thaccétone*. Pour l'obtenir exempt d'ammoniaque, il faut dissoudre de l'acide oxalique dans de l'éther, et ajouter de cette dissolution à la précédente, jusqu'à ce que l'ammoniaque soit saturée ; l'oxalate ammonique se précipite en entraînant un corps résineux qui, à l'état de combinaison avec l'ammoniaque, était dissous dans l'éther. On sépare le thaccétone de l'éther au moyen de l'eau, on ajoute un peu de sulfate calcique pour précipiter l'excès d'oxalate ammonique, on évapore la dissolution à siccité, et l'on extrait le thaccétone du résidu par l'alcool, qui le livre à l'état de pureté après l'évaporation.

Il forme un résidu jaune-brun, analogue à un vernis, et ne peut être obtenu qu'à l'état amorphe. Soumis à la distillation sèche, il se décompose ; il se dissout fort bien dans l'eau et dans l'alcool, et moins bien dans l'éther. Il n'a pas une réaction alcaline, ne précipite pas l'acétate plombique neutre ou basique, mais il produit, avec le nitrate plombique, un préci-

(1) Förhandling. vid de Skandinav. Naturforsk. tredje mote, p. 303, et Journ. für pr. Chemie, XXIX, 371.

pité blanc-jaunâtre, qui devient brun quand on le chauffe. La potasse en dégage de l'ammoniaque à l'aide de la chaleur.

Ce corps produit, quand on le soumet à la distillation sèche, quatre nouveaux corps que M. *Zeise* appelle *accétine*, *mélathine*, *thérythine* et *élathine* (1).

A 50°, il donne de l'ammoniaque et du sulfure ammonique en abondance, qui continuent à se dégager jusqu'à ce que la température soit arrivée à 95°; pendant ce temps, il produit un liquide jaune pâle, très fluide, qui contient de l'eau, de l'acétone, un peu d'huile volatile, du sulfure ammonique et de l'ammoniaque.

Entre 95 et 120°, il produit un mélange d'une huile brune avec un liquide aqueux.

Entre 120 et 200°, on obtient une huile épaisse et brune, et un sublimé cristallin. Ce dernier est un mélange de sulfure ammonique et de plusieurs autres substances avec l'accéthine.

Au-dessus de 200°, il se boursoufle, et en interrompant l'opération à 275°, il reste dans la cornue une masse gris-noir, cassante et très bulleuse, analogue au coke.

Quand on épuise cette masse successivement par de l'alcool, de l'accétone, du sulfure carbonique et de l'éther, il reste une poudre noire qui est la mélathine.

Si, au contraire, on arrête la dissolution à 200°, et qu'on épuise alors le résidu par l'éther, il reste une poudre brune; l'alcool en extrait la thérythine, qui peut être précipitée de cette dissolution par l'eau, et laisse la mélathine insoluble.

Quand on distille la dissolution éthérée, on obtient au commencement de l'éther pur, puis une huile volatile qui reste en dissolution dans les dernières portions d'éther, ensuite une huile brune et un peu d'eau, et entre 170° et 200°, on obtient un sublimé d'accéthine. On interrompt alors l'opération, l'on traite de nouveau le résidu par l'éther, qui en extrait un mélange analogue au premier, et qui laisse un résidu insoluble formé de thérythine et de mélathine. La dissolution éthérée fournit les mêmes produits que l'on vient de nommer; l'on s'arrête à 200° et l'on traite derechef le résidu par l'éther, comme il vient d'être dit. On peut répéter ainsi cette opération cinq à six fois, et obtenir toujours de petites quantités des trois corps mentionnés.

(1) M. *Zeise* a adopté momentanément ces dénominations comme termes de laboratoire; il n'a pas indiqué leur dérivation, qui s'aperçoit facilement. La terminaison *thine* est formée du mot grec θειον, soufre; accéthine, d'ammoniaque et d'acétone; dans thaccétone, le *th* est la première lettre de theion; thérythine vient de ἐρυθος, rouge, et mélathine de μελας, noir, et élathine de ελαιον, huile.

ACCÉTHINE. — On purifie l'accéthine, qui sublime pendant la distillation des dissolutions éthérées, en la dissolvant dans une très petite quantité d'alcool chaud, qui la dépose par le refroidissement et le reste par l'évaporation spontanée. De nouvelles cristallisations dans l'alcool la livrent à l'état de pureté.

L'accéthine forme des cristaux rhomboédriques, quelquefois assez grands, jaunes, transparents et brillants. Ils sont inodores, fondent à 150°, et se réduisent en un liquide très fluide, jaune de soufre, qui, ainsi que le soufre, devient brun visqueux à une température supérieure, et recouvre sa couleur et sa fluidité primitive par l'abaissement de la température. A une température plus élevée, il se volatilise sous la forme d'un gaz jaune; il sublime sans s'altérer et sans laisser de résidu. Quand on fait passer la vapeur de ce corps à travers un tube chauffé fortement, il se décompose, dépose une masse brune, et produit un dégagement de sulfure ammonique. Il se laisse allumer, mais avec peine. Il se dissout difficilement dans l'eau, assez bien dans l'alcool et l'acétone, et moins bien dans l'éther. Les dissolutions sont jaunes et ont une réaction alcaline. La dissolution aqueuse peut être portée à l'ébullition, et évaporée à siccité par l'ébullition, sans que l'accéthine se décompose; on peut l'obtenir en cristaux bien déterminés au moyen de cette dissolution. Elle se dissout dans les acides étendus comme dans l'eau, et même dans l'acide nitrique. Quand on la fait bouillir avec ce dernier, elle se décompose, dépose des flocons qui ressemblent à du soufre, et la dissolution contient de l'acide sulfurique. Une lessive de potasse concentrée en dégage de l'ammoniaque avec le concours d'une forte ébullition. La dissolution de l'accéthine ne précipite pas les sels plombiques, les sels ferreux ni les sels ferriques; mais elle précipite le nitrate argentique quand la dissolution d'accéthine est concentrée, et donne un précipité jaune pâle volumineux, qui, au bout de peu de temps, se rassemble et forme une poudre d'un blanc de neige. Ce précipité est un peu soluble dans l'eau, de sorte qu'il n'apparaît pas immédiatement quand la dissolution est étendue.

Toutes ces propriétés portent à croire qu'elle constitue une combinaison d'ammoniaque copulée, de la même espèce que la thiosinamine. Il est à supposer qu'on l'examinera plus tard de ce point de vue.

THÉRYTHINE. — La thérythine forme le résidu que laisse la dissolution alcoolique mentionnée plus haut, et qui se présente sous la forme d'une résine cassante et rouge foncé. Quand on la chauffe, elle fond un peu au-dessus de 100°, à la façon des résines, et produit à la distillation sèche une huile brune d'une odeur nauséabonde, du sulfure ammonique, et laisse un résidu charbonneux très réfractaire. Elle est peu soluble dans l'éther; mais elle se dissout fort bien dans l'alcool, l'acétone et le sulfide carbonique. Elle se dissout aussi en abondance et sans se décomposer

dans l'acide sulfurique et dans l'hydrate potassique. La dissolution alcoolique ne précipite pas l'acétate plombique ; mais elle donne avec le nitrate argentique un précipité rouge-brun abondant.

MÉLATHINE. — La mélathine est un corps noir, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, le sulfide carbonique et l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur brune, et l'eau en précipite des flocons bruns. Elle se dissout aussi avec une couleur brune dans l'acide nitrique très concentré. L'eau précipite de cette dissolution des flocons bruns, mais la liqueur qui surnage reste brune. Quand on la fait bouillir longtemps avec une lessive de potasse concentrée, cette dernière en extrait un peu de soufre, et quand on calcine le mélange, il dégage de l'ammoniaque en abondance, et le résidu contient une forte proportion de sulfure potassique. Soumise à la distillation sèche, elle donne, à une température élevée, peu d'huile, beaucoup de gaz contenant une forte proportion d'hydrogène sulfuré, et laisse un charbon très réfractaire. La mélathine exige qu'on la mélange avec du chlorate potassique ou avec du salpêtre, pour que la combustion soit complète.

ÉLATHINE. — Pour l'isoler, on dissout l'huile goudronneuse, fournie par la distillation du thaccéthone entre 120° et 180°, dans l'éther; on filtre pour séparer les parties insolubles ; on mélange la dissolution avec de l'alcool, et on l'agite ensuite avec de l'eau, en ajoutant de temps en temps un peu d'alcool ; dans cette opération, l'accéthine et d'autres matières se dissolvent dans le mélange d'alcool et d'eau, dont se sépare un liquide oléagineux alcalin qu'on recueille à part, et qu'on mélange avec une dissolution éthérée d'acide oxalique, pour neutraliser l'ammoniaque, et qu'on filtre ensuite pour le débarrasser de l'oxalate ammonique, qui se précipite. Cela fait, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, tant que celle-ci en est colorée en jaune, puis on enlève l'eau par du chlorure calcique fondu, et on distille. Quand l'éther a passé en entier à la distillation, on change de récipient et l'on continue la distillation ; entre 140° et 150° on obtient une huile claire qu'on recueille séparément, et l'on change de nouveau le récipient quand la température a atteint 250°. Ce qui vient ensuite est brun, et l'on aperçoit des indices de décomposition dans la masse qui forme le résidu dans la cornue.

On a donné le nom d'*élathine* à l'huile qui passe entre 140° et 150°.

La propriété la plus remarquable de cette huile, c'est d'avoir une odeur pénétrante et insupportable tellement analogue à celle de l'urine de chat, qu'on a de la peine à ne pas croire que cette dernière soit due à la présence d'élathine qui y serait dissoute.

L'élathine est d'un jaune brun, transparente, plus légère que l'eau et insoluble dans cette dernière ; elle éprouve par la distillation une décomposition partielle, et brûle avec une flamme fuligineuse qui répand une odeur

d'acide sulfureux. L'hydrate potassique la décompose et donne lieu à du sulfure potassique. Quand on la dissout dans de l'alcool qui contient de la potasse, il se précipite un sel blanc qui paraît être du sulfate potassique.

Ce que nous venons de dire est un fragment d'un grand travail qui ouvre un nouveau champ à la chimie, et qui sera d'une haute importance à l'égard des opinions théoriques qui règnent sur la composition des corps organiques; mais l'on ne peut émettre aucune opinion avant que les analyses de ces corps aient été faites. J'ai retardé le moment d'annoncer cet important travail jusqu'à ce que M. *Zeise* ait publié les analyses, pour rendre compte en même temps de la composition et des propriétés de ces produits, car ils ont déjà été communiqués, au mois de juillet 1842, à la réunion des naturalistes scandinaves. Mais comme depuis lors ils n'ont été suivis d'aucune publication nouvelle, ç'aurait été un manque d'égards envers le savant auteur que de ne pas mentionner les résultats auxquels il était arrivé. Il est à regretter que cette recherche présente une difficulté qui peut-être empêchera pendant longtemps qu'on ne l'achève. Cette malheureuse élathine non seulement empeste le laboratoire, mais tout le bâtiment où il se trouve, ainsi que l'air des autres étages habités par d'autres personnes, et l'odeur accompagne l'opérateur partout, même après avoir changé d'habits, de sorte que cette recherche devient un véritable sacrifice.

CACODYLE. — M. *Bunsen* a terminé ses belles recherches sur le cacodyle, qui se trouvent maintenant dans leur entier dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, par MM. *Woehler* et J. Liebig, t. 37, p. 1; t. 42, p. 14, et t. 47, p. 1. J'en ai rendu compte dans ces Rapports annuels au fur et à mesure, d'après les communications amicales de l'auteur. Ce travail est la pierre angulaire de la théorie des radicaux composés, dont le cacodyle est le seul qui ait été étudié dans tous les détails, en suivant l'analogie avec les radicaux simples. La science doit une grande reconnaissance à l'auteur de ces recherches pénibles et repoussantes par l'odeur des combinaisons auxquelles elles ont donné lieu.

Je n'ajouterai ici, à ce qui a été dit dans les Rapports précédents, que le tableau des combinaisons mentionnées et de leur composition, qui termine le mémoire.

Cacodyle $C^4H^{12}As^2 = Kk$ (1).

Combinaisons avec l'oxygène.

Oxyde cacodylique. . . . . $\dot{Kk}$.
Sulfate cacodylique . . . . $\dot{Kk}\dddot{S}$.

(1) M. *Bunsen* emploie le symbole Kd. Je ne ferai pas usege de ce symbole,

e cacodylique . . . . Kk N.
e argentico-cacodylique . . . . . Ag N + 3 Kk.
cacodylique hydraté . . . . . . H + Kk.
ylate cacodylique . . . . Kk + Kk = Kk.
ylate argentique. . . . . Ag Kk.
ylate argentique hydraté . . . . Ag Kk + 2 H.
cacodylate argentique. . . . . . Ag Kk + Ag N.
ylate cuivrique avec Cu Cl. . . . 2 Cu Kk^2 + 7 Cu Cl.

Combinaisons avec le soufre.

e cacodylique . . . . Kk.
e cuivrico-cacodylique (1). . . . Kk Cu^3.
e cacodylique. . . . . Kk.
acodylate cacodylique . . . . . Kk + Kk = Kk.
acodylate aureux . . . . Au Kk.
acodylate cuivreux. . . . . . . Cu Kk.
acodylate bismuthique. . . . . Bi Kk^3.
acodylate plombique . . . . . Pb Kk.
acodylate argentique . . . . . Ag Kk.
acodylate antimonique. . . . . Sb Kk^3.

Combinaisons avec le tellure.

ure cacodylique. . . . . Kk Te.

Combinaisons avec le sélénium.

ure cacodylique. . . . . Kk Se.

Combinaisons avec le chlore.

re cacodylique. . . . . Kk Cl.
re cacodylique basique. . . . . 3 Kk Cl + Kk.
re cuivrico-cacodylique . . . . Cu Cl + Kk Cl.
le cacodylique . . . . Kk Cl^3.

ue la règle pour former le symbole des corps qui commencent par la lettre étant d'ajouter une autre lettre à l'initiale, on pourrait confondre c Cd, qui est celui du cadmium (Kadmium).

Cette combinaison n'a pas été mentionnée dans les Rapports précédents.

Bi-acichloride cacodylique . . . . . $\text{Kk}\,\overline{\text{Cl}}^3 + 2\,\dddot{\text{Kk}} + 6\,\dot{\overline{\text{H}}}$.

Bi-acitrichlorure cacodylique. . . . . $2\,\dddot{\text{Kk}} + 3\,\text{Kk}\,\overline{\text{Cl}}^2$ (1).

Chloride cacodylique et oxyde mercurique. $\text{Kk}\,\overline{\text{Cl}}^3 + 2\,\dot{\text{H}}\text{g} + \dot{\overline{\text{H}}}$.

Bichlorure cacodylique et oxyde mercureux. $\text{Kk}\,\overline{\text{Cl}}^2 + \dot{\overline{\text{H}}}\text{g}$.

Combinaisons avec le brome.

Bromure cacodylique. . . . . $\text{Kk}\,\overline{\text{B}}\text{r}$.

Bibromure cacodylique et oxyde mercureux. $\text{Kk}\,\overline{\text{B}}\text{r}^2 + \dot{\overline{\text{H}}}\text{g}$.

Tri-acibromide cacodylique . . . . . $\text{Kk}\,\overline{\text{B}}\text{r}^3 + 3\,\dddot{\text{Kk}} + 12\,\dot{\overline{\text{H}}}$.

Combinaisons avec l'iode.

Iodure cacodylique. . . . . $\text{Kk}\,\overline{\text{I}}$.

Iodure cacodylique basique . . . . . $\text{Kk}\,\overline{\text{I}} + \dot{\text{K}}\text{k}$.

Combinaisons avec le fluor.

Fluorure cacodylique. . . . . $\text{Kk}\,\overline{\text{F}}$.

Aci-bifluoride cacodylique. . . . . . $\dddot{\text{Kk}} + 2\,\text{Kk}\,\overline{\text{F}}^3 + 3\,\dot{\overline{\text{H}}}$.

Combinaisons avec le cyanogène.

Cyanure cacodylique . . . . $\text{Kk}\,\overline{\text{C}}\text{y}$.

M. *Dumas* (2), à l'occasion de l'opinion de M. *Bunsen*, qui envisage le cacodyle comme un radical composé, et qui n'est pas favorable à la théorie métaleptique, a déclaré que cette dernière ne refuse point l'admission de radicaux composés, et que le cacodyle s'accorde parfaitement bien avec cette doctrine en l'envisageant selon la formule $C^4\,H^8 + \overline{\text{A}}\text{s}\,\overline{\text{H}}^2$, dans laquelle $\overline{\text{A}}\text{s}\,\overline{\text{H}}^2$ serait un corps d'une nature analogue aux acides, et qui suivrait $C^4\,H^8$ dans toutes les combinaisons. D'après cela, l'oxyde cacodylique serait $\overline{\text{A}}\text{s}\,\overline{\text{H}}^2 + C^4\,H^8\,O$, l'acide cacodylique, $\overline{\text{A}}\text{s}\,\overline{\text{H}}^2 + C^4\,H^8\,O^3$, etc., etc. Ici $\overline{\text{A}}\text{s}\,\overline{\text{H}}^2$ est considéré comme copule. Cela le conduit à supposer qu'il doit exister un alcool

On l'obtient en mélangeant ensemble des dissolutions alcooliques de sulfure cacodylique et de nitrate cuivrique. Elle cristallise en beaux octaèdres réguliers, inaltérables à l'air, et qui ont l'éclat du diamant.

(1) Cette formule, dans laquelle $\text{Kk}\,\overline{\text{Cl}}^2$, bichlorure cacodylique, ne peut pas être réduit à une combinaison de chlorure et de chloride, semble indiquer que les combinaisons précédentes $\ddot{\text{K}}\text{k}$ et $\ddot{\text{K}}\text{k}$ ne sont pas des combinaisons salines.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 362.

$$= \frac{C^4 H^8 O}{\text{As} H^4 + \dot{H}} \quad (1)$$

qui donnerait lieu à des sulfovinates, et peut-être à des éthers, et qu'il existe aussi une série méthylique correspondante, etc., etc.

M. *Laurent* (2) dispute vivement à M. *Dumas* la priorité de cette exposition inexplicable sur la nature de la composition du cacodyle. Il est curieux que leurs théories les conduisent à admettre des éléments intégrants dont on ne connaît pas l'existence, tandis qu'il est si facile d'imaginer des corps dont l'existence est démontrée. Le cacodyle résulte de la décomposition d'un acétate : en supposant qu'il contienne le radical de l'acide acétique $C^4 H^6$, et de l'hydrogène arséniqué $\text{As} H^3$, on arrive à la formule $C^4 H^{12} As^2$, et toute la série est composée d'un hydrogène arséniqué copulé avec l'acétyle, l'acide acétylique, sulfide acétylique et les sels de ces derniers.

CENDRES DE VÉGÉTAUX. — M. *Hertwig* (3) a analysé les cendres de l'écorce et du bois de plusieurs végétaux, dont les résultats sont compris dans le tableau qui suit :

(1) Ce qui signifie que 2 at. d'hydrogène ont été remplacés par 2 at. d'arsenic et 4 at. d'hydrogène.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., x, 126.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 97.

ÉLÉMENTS sur 100 p. de cendre.	BOIS de hêtre.	ÉCORCE de hêtre.	BOIS de pin.	ÉCORCE de pin.	FEUILLES de pin.	FEUILLES de sapin.	TABAC de la Havane.	TABAC de Hanovre.	TIGES de fèves.	TIGES de pois, Duderstadt.	TIGE de pois, Mulhouse.	TIGES de pommes de terre.
Cendre séchée à 100° sur 100 p.	0,384	6,618	0,328	1,785	6,25	2,31	»	»	»	»	»	3,3
Carbonate potassique.	11,72	»	11,30	»	10,72	»	6,18	»	13,32	4,16	4,34	»
Carbonate sodique.	12,37	»	7,42	»		»	1,94	1,61	16,06	8,27		4,69
Sulfate potassique.	3,49	3,02	trace.	2,95 Silicate potass.	1,95	29,19	»	11,11	3,24	10,75	11,99	
Sulfate sodique.	»	»	»		3,90	»	7,39	1,09	»	»	»	»
Chlorure sodique.	trace.	»	trace.	»	»	»	8,64	9,24	0,28	4,63	3,72	2,28
Carbonate calcique	49,54	64,76	50,94	64,98	63,92	15,41	51,38	40,00	39,50	47,81	49,73	48.68
Carbonate magnésique. . . .	7,74	16,90	5,60	0,93	1,86	3,89	7,09	4,27	1,92	4,05	1,38	3,76
Phosphate calcique.	3,32	2,71	3,43	5,03	6,35	»	»	»	6,43	5,15	1.15	5,73
Phosphate magnésique. . . .	2,92	0,66	2,90	4,18		»	»	»	6,66	4,37	7,82	
Phosphate ferrique	0,76	0,84	1,04	1,04	0.88	38,36	9,04	17.95	3,49	0,90	3,64	1,30
Phosphate aluminique. . . .	1,51	0,46	1,75	2,12	0,71	»	»	»		1,20		2,75
Phosphate manganeux. . . .	1,59	»	trace.	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Acide silicique.	2,46	9,84	83,37	17,28	10,31	12,36	8,26	15,29	7,97	7,81	15,54	29.81
	97,42	98,39	97,74	98,81	100,00	99,11	99,92	100,52	98,87	99,10	99,31	100,00

On sait que la cendre du même végétal varie en quantité et en substances élémentaires, suivant la nature du terrain, circonstance qui est confirmée ici pour des tiges de pois qui avaient crû dans des endroits différents.

Il est incontestable qu'une certaine quantité de certains éléments des cendres est une condition indispensable pour la vie d'un végétal; mais une autre partie est absorbée en surérogation et reste dans la plante. Il y aurait un travail très intéressant à faire sur les cendres des végétaux, qui consisterait à déterminer les quantités de ces éléments, qui sont indispensables pour un certain poids de plante, et de s'assurer s'il s'opère de substitutions entre les éléments inorganiques, par exemple, d'un alcali par un autre, de chaux par la magnésie ou par un alcali, etc., etc.

Recherches analytiques sur différentes plantes. — M. *Muller* (1) a analysé l'*impatiens noli tangere* et y a trouvé une matière résineuse et amère, qui excite des vomissements, et qu'il a appelée *impatiinide.* M. *Reinsch* (2) et M. *Pereira* (3) ont analysé la *lobelia inflata.* Le premier y signale une matière particulière qu'il désigne par *lobéliine*, et que l'eau extrait de l'extrait alcoolique, fait avec de l'alcool à 94 p. 100. Après l'évaporation de l'eau, elle reste sous la forme d'une masse jaune-brun, gommeuse, d'une saveur amère qui laisse un arrière-goût très piquant de tabac; l'infusion de noix de galle produit, dans sa dissolution, un précipité floconneux volumineux. M. *Pereira* mentionne cette substance sous le même nom, plus, un acide lobéliique et une huile volatile ou stéaroptène. M. *Bonjean* (4) a fait quelques expériences sur les feuilles de la *digitalis purpurea*, et a montré qu'on pouvait s'en servir sans inconvénient pour nourrir des poules. M. *Péligot* (5) a analysé le thé et y a trouvé une substance albumineuse que la potasse extrait du thé après qu'il a été épuisé par l'eau et l'alcool; les acides la précipitent de cette dissolution dans la potasse. Elle s'y trouve mélangée avec des acides gras, qu'on peut enlever au moyen de l'éther. Il cite aussi un acide particulier que l'eau de Goulard précipite, mais qu'il n'a pas encore eu le temps d'étudier. M. *Walz* (6) a examiné la *convallaria majalis et multiflora, et paris quadrifolia.* Le même chimiste a examiné l'*eschholzia californica* (7); M. *Winkler* (8) le *china californica.* M. *Hochsteter* (9) a analysé les

(1) Archiv. der Pharm., XXXIII, 277.
(2) Jahrb. für pr. Pharm., V, 292.
(3) Chem. Gazette, n° 19, p 521.
(4) Journ. de Pharm. et de Chim., IV, 21.
(5) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 358.
(6) Journ. für pr. Chemie, V, 284; VI, 10; VII, 277.
(7) Ib., VII, 282.
(8) Buchner's Repert. Z. R., XXXII, 20.
(9) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 1.

betteraves, M. *Schwertfeger* (1) la racine de *bryonia alba*. M. *Marquart* (2) a fait des recherches comparatives entre les différentes espèces de racines de salsepareille: M. *Reinsch* (3) a analysé la racine de *smilax china*, et y a trouvé de la smilacine cristallisant en aiguilles, tandis que la smilacine ordinaire cristallise en feuillets. Le même chimiste (4) a examiné la racine de sumbul, dont nous avons rapporté quelques détails pag. 279. MM. *Schnitzlein* et *Friekinger* (5) ont aussi fait des expériences sur cette racine. M. *Vogel* (6) a fait quelques essais sur la racine de *galanga minoris*. MM. *Meyer* et *v. Reiche* (7) ont trouvé 8 p. 100 environ de sucre de manne dans la cannelle blanche, circonstance à laquelle est due probablement l'ancien nom de *costus dulcis*. M. *Maclagan* (8) a analysé l'écorce de bébeeru et la graine du même arbre. L'écorce contient 2,56 p. 100, et la graine 2,2 p. 100 des bases du bébeeru. Elles y sont combinées avec de l'acide bébeerique, dont le sel de chaux se trouve en outre dans l'écorce. M. *Everitt* (9) a montré que les tiges de matrabarbar contiénnent de l'acide malique en abondance. Un gallon impérial de suc exprimé de ces tiges avait une pesanteur spécifique de 1,022, et contenait 11139,2 grains d'acide malique, 320,6 gr. d'acide oxalique et 229,6 gr. de sels potassiques. Le *fucus amylaceus* (*spherococcus lichenoides*, *Agardh*), a été examiné par M. *Bley* (10), M. *Riegel* (11) et MM. *Wanneberg* et *Kreyssig* (12). Ils y ont tous trouvé un mucilage gélatineux de lichen, de la fécule de lichen et de la gomme. MM. *Fordos* et *Gélis* (13) ont trouvé de l'iode et du brome dans le *fucus erispus*. Voici leur manière de procéder : on carbonise complétement les plantes, et l'on fait bouillir le charbon avec de l'eau, qui dissout en général un peu de sulfure alcalin, et qui en devient jaune. On la précipite par du sulfate zincique, on sépare le sulfure zincique par la filtration et l'on ajoute un peu d'amidon, dissous dans l'eau bouillante, et quelques gouttes d'eau de chlore. La liqueur devient bleue en vertu de la combinaison d'iode et d'amidon. En ajoutant encore de l'eau de chlore, la couleur disparaît et devient jaune.

(1) Jahrb. für pr. Pharm., VII, 287.
(2) Ib., VI, 40.
(3) Buchner's Repert., Z. R., XXXII, 145.
(4) Jahrb. für pr. Pharm., VI, 297; VII, 74; et Buchn. Repert., XXXII, 210.
(5) Buchner's Repert., Z. R., XXXIII, 25.
(6) Ib., 19.
(7) Ann. der Chem und Pharm., XLVII, 234.
(8) Phil. Mag., XXIII, 327.
(9) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 117.
(10) Jahrb. der pr. Pharm., VI, 1.
(11) Ib., p. 7.
(12) Chemical Gazette, XXIII, p. 631.
(13) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 116.

On agite alors la liqueur avec un peu plus d'éther qu'elle n'en peut dissoudre, et, par le repos, il se rassemble à la partie supérieure avec une couleur orange due au brome. Si l'on n'a pas employé toute la dissolution aqueuse primitive et qu'on en ajoute ensuite, la couleur bleue reparaît. On obtient les mêmes réactions avec l'éponge brûlée, et en général avec tous les produits de la mer. Tout dépend de la décomposition préalable du sulfure alcalin. M. *Riegel* (1) a examiné les truffes. Il y a trouvé des traces d'huile volatile, une résine âcre, du sucre de champignon, de l'acide fungique, de l'acide bolétique, une matière nitrogénée, osmazome, soluble dans l'eau et l'alcool, une matière nitrogénée insoluble dans l'alcool, du mucilage végétal, de l'albumine, de la pectine et de la fungine. M. *Langlois* (2) a examiné la sève du printemps de la vigne, du noyer et du tilleul. Il signale dans celle des deux premiers du lactate alcalin ; mais il n'a pas prouvé d'une manière satisfaisante que l'acide qu'il désigne sous ce nom est réellement de l'acide lactique. Dans le tilleul, il dit avoir trouvé de l'acétate alcalin ; mais la présence de l'acide acétique n'est pas non plus bien prouvée. Il a aussi trouvé dans ces sèves de l'acide carbonique libre, que M. *Biot* (3) attribue à un commencement de fermentation alcoolique du sucre.

(1) Jahrb. der Pharm., VII, 225.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXX, 421.
(3) Ib., p. 430.

CHIMIE ANIMALE.

COURANTS ÉLECTRIQUES DANS LES ANIMAUX VIVANTS. — M. *Matteucci* (1) a fait des recherches sur les courants électriques qui ont lieu dans des animaux vivants. Il a prouvé par l'expérience qu'on peut obtenir des courants électriques au moyen des muscles d'un animal tué récemment, qu'il soit mammifère, oiseau, poisson ou reptile, en plaçant la surface d'un muscle coupé transversalement aux fibres sur la surface longitudinale des fibres et en groupant 5, 6, 8 à 12 couples de morceaux de muscles de telle manière que la section transversale de l'un s'applique constamment sur la section longitudinale de l'autre. Ce courant ne dure que tant que l'irritabilité naturelle du muscle existe encore; les muscles des animaux à sang chaud ne conservent cette irritabilité que trois minutes au plus, après avoir été séparés de l'animal; mais ceux des animaux à sang froid, la grenouille, par exemple, la conservent beaucoup plus longtemps. Quand l'irritabilité a cessé, on n'observe plus trace de courant électrique par le contact des muscles. Il conclut de ces expériences qu'il y a dans les animaux vivants un courant électrique constant qui va de l'intérieur des muscles à leur surface, c'est-à-dire que l'électricité positive vient de 'intérieur et que — E part de l'extérieur. Le fait, qu'on peut produire un courant électrique de la manière qui vient d'être rapportée, paraît être bien démontré, bien que les conséquences que M. *Matteucci* déduit de ce fait soient très douteuses.

Il a aussi fait de nouvelles expériences sur l'organe électrique de la torpille et du gymnote électrique. Ces organes sont formés de petites colonnes ou prismes, posés les uns à côté des autres, dans la même direction, mais séparés par des membranes aponévrotiques. Dans la torpille, ils se dirigent du dos au ventre, c'est-à-dire transversalement relativement au poisson, tandis que dans le gymnote ils vont de la tête à la queue, ou dans le sens même du poisson. Chacun de ces prismes est une pile élec-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 423; VIII, 309.

trique organique ; dans la torpille le courant se dirige du dos au ventre, et dans le gymnote, de la tête à la queue. Il sépara un de ces prismes d'une torpille vivante, le transporta immédiatement sur le nerf d'une grenouille, préparé de la manière ordinaire pour les expériences galvaniques, et observa que la grenouille se contractait quand on blessait le nerf.

ANALYSE DU SANG. — M. *Nasse* (1) a analysé le sang humain et celui des animaux domestiques, savoir, de cheval, de bœuf, de veau, de chèvre, de mouton, de lapin, de cochon, d'oie et de poule; il a aussi analysé le sang de mouton affecté de carie chronique et celui de cheval affecté de morve chronique. Dans ces deux derniers cas, la quantité des corpuscules sanguins avait diminué, chez le mouton, d'un tiers de la quantité normale, et, chez le cheval, de la moitié ; la fibrine au contraire avait plus que doublé. Les mêmes raisons qui m'ont engagé à ne pas rendre compte des résultats de MM. *Andral*, *Gavarret* et *Delafond*, dans le Rapport précédent, p. 337, s'appliquent aussi à ceux de M. *Nasse*.

M. *v. Baumauer* (2) a analysé le sang de bœuf à l'état de santé et dans deux périodes de phthisie pulmonaire. Le résultat de son analyse diffère notablement de celui de l'analyse de M. *Nasse*. Il s'accorde, relativement à l'état morbide, à prouver la diminution des corpuscules sanguins et l'augmentation de la fibrine.

Un fait observé par MM. *Gruby* et *Delafond* (3) mérite d'être rapporté, bien qu'il ne soit pas du ressort de la chimie animale. Ils ont trouvé dans le sang artériel d'un chien, en bonne santé, du reste, et d'une constitution vigoureuse, des filiaria qui pénétraient jusque dans les plus petits vaisseaux capillaires. Chaque goutte de sang qui sortait d'une piqûre d'épingle contenait 4 ou 5 de ces infusoires. Ils ont continué à vivre et à se mouvoir avec vivacité pendant dix jours dans du sang tiré de l'artère coccygienne et maintenu à 15°. Les auteurs n'ont point ajouté comment ils s'y sont pris pour que ces animaux ne fussent pas enfermés dans le caillot de sang ; peut-être ont-ils battu le sang dans ce but.

OXYPROTÉINE. — M. *Mulder* (4) a publié les recherches sur lesquelles reposent les résultats que j'ai mentionnés dans le Rapport précédent, pag. 343, et pour les détails desquels je dois renvoyer au mémoire original. Je me bornerai à reproduire les résultats plus circonstanciés que M. *Mulder* a déduits de ces recherches.

1° Les pseudo-membranes qui se forment sur les membranes séreuses

(1) Journ. für pr. Chemie, XXVIII, 146.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 146.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 381.
(4) Sheikundige Onderzoekingen, I, 550; et Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 300.

contiennent de la gélatine, tirée de la membrane sur laquelle elles se sont déposées. Les autres éléments sont des produits engendrés par l'inflammation, et renferment les mêmes substances que la crusta inflammatoria.

2° Cette dernière contient de l'hydrate de tri-oxyprotéine, qui se dissout dans l'eau bouillante, et de la bi-oxyprotéine qui ne s'y dissout pas. Il est probable qu'elle ne renferme pas de fibrine proprement dite.

3° La crusta inflammatoria est engendrée par la fibrine et non par l'albumine.

4° La fibrine absorbe très facilement l'oxygène de l'air, même à la température ordinaire, et donne lieu à ces deux espèces d'oxyprotéine, d'où les différences de composition qu'ont trouvées les différents chimistes s'expliquent facilement.

5° L'albumine ne donne pas lieu à de la bi-oxyprotéine. Quand on la fait bouillir au contact de l'air, l'eau dissout de la tri-oxyprotéine, et le résidu insoluble est de l'albumine inaltérée. Quand au contraire on fait bouillir la fibrine, il se forme de la bi-oxyprotéine qui ne se dissout pas et qui reste avec la fibrine. La partie qui ne se dissout pas est un mélange de ces deux corps, jusqu'à ce qu'à la longue toute la fibrine ait été convertie en bi-oxyprotéine.

6° L'oxydation n'est cependant point la seule modification qu'éprouvent la fibrine et l'albumine pendant l'ébullition. Il se forme en même temps des matières solubles dans l'alcool, qui paraissent être des produits de métamorphoses de la tri-oxyprotéine.

7° Les différentes espèces d'oxyprotéine se trouvent dans le sang à l'état de dissolution, et sont engendrées par la fibrine sous l'influence de l'air inspiré par la respiration. Il est probable que la fibrine à l'état inaltéré forme la fibre musculaire, tandis que les espèces d'oxyprotéine servent à la formation des sécrétions. Il paraît toutefois que la fibrine absorbe la majeure partie de l'oxygène que l'air perd pendant la respiration.

8° Dans l'état inflammatoire, il se forme beaucoup plus d'oxyprotéine dans le corps que dans les circonstances ordinaires.

Ce sont ces combinaisons qui se forment quand on fait bouillir ou qu'on rôtit de la viande. La tri-oxyprotéine résulte d'une ébullition prolongée, et se dissout dans le bouillon avec la gélatine de la cellulose.

La viande bouillie est un mélange de bi-oxyprotéine et de fibrine non altérée. Plus la viande contient de bi-oxyprotéine relativement à la fibrine, plus elle s'approche de l'état où l'on dit qu'elle est trop cuite ou épuisée.

Je passe sous silence d'autres considérations soit physiologiques, soit pathologiques, parce qu'elles ne conduisent à aucun résultat décisif, et qu'elles sont plutôt destinées à attirer l'attention des physiologistes sur l'importance que ces découvertes pourront acquérir avec le temps à l'égard [illegible] physiologie et de la pathologie.

FIBRINE. — M. *Zimmermann* (1) a fait quelques expériences sur la solubilité de la fibrine dans des dissolutions salines saturées. 2 grains de fibrine se sont dissous au bout de 24 heures dans 1 ½ once d'eau saturée par l'un des sels suivants : iodure potassique, nitrate potassique, acétate potassique, carbonate sodique, carbonate ammonique, sel ammoniac, chlorure barytique ; dans 48 heures, dans du borax et du phosphate sodique, et dans 78 heures dans le sulfate potassique. Ces dissolutions étaient limpides, visqueuses, comme le blanc d'œuf, et se coagulaient généralement par l'ébullition ; quelques unes par l'addition d'eau, d'autres pas. Les réactifs produisaient sur ces dissolutions des réactions différentes, dues à l'action simultanée exercée sur les éléments du sel dissous. Je n'entrerai pas dans les détails, parce qu'il paraît que plusieurs de ces expériences ont été faites avec de la *crusta inflammatoria*, qui, comme nous l'avons vu, n'est pas de la fibrine.

ALBUMINE. — M. *Hruschauer* (2) a cherché à prouver que l'albumine est un acide. On sait que l'albumine se trouve dans le sérum et dans le blanc d'œuf sous la forme d'un albuminate sodique, et qu'elle se combine avec d'autres bases, telles que l'oxyde plombique, l'oxyde cuivrique, l'oxyde argentique, etc., etc. La propriété électro-négative de l'albumine à l'égard des bases n'est par conséquent pas nouvelle ; mais M. *Hruschauer* a voulu montrer qu'à l'état isolé elle est encore électro-négative ; au point qu'elle rougit le papier de tournesol ; il a mélangé du blanc d'œuf et de l'eau avec de l'acide sulfurique dilué, de manière à donner une réaction acide, filtré pour séparer la membrane celluleuse, ajouté une nouvelle portion d'acide sulfurique dilué, et laissé reposer la masse pour que l'albumine se précipitât ; ensuite il a décanté le liquide acide, et a lavé le coagulum, par décantation, deux fois par jour, pendant six semaines ; l'eau de lavage n'avait alors pas la moindre réaction acide. Il a enlevé la graisse par l'alcool et l'éther, et a séché le coagulum, après cette opération, à 130° ; la couleur était devenue jaune-paille. En le traitant par la potasse caustique, et ajoutant du chlorure barytique pour s'assurer s'il contenait de l'acide sulfurique, il a obtenu un précipité ; mais ce dernier se dissolvait complétement dans l'acide nitrique. Cette albumine avait néanmoins la propriété de rougir le papier de tournesol, sur lequel on en mettait à l'état humide. L'analyse a prouvé que l'albumine était inaltérée. M. *Hruschauer* ajoute que, dans cette opération, il ne se forme pas de combinaison entre l'acide sulfurique et l'albumine, mais que celle-ci se coagule soit par la chaleur qui peut être produite, soit parce que l'acide chasse l'albumine de la dissolution ; si cela est, on pourrait bien demander

(1) Pharm. Centr. Blatt. 1843, p. 614.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 348.

pourquoi il fallait laver l'albumine pendant six semaines pour enlever l'eau-mère. Il est évident que l'eau avait une affinité à surmonter, et que ce lavage ressemble à celui en vertu duquel plusieurs sels métalliques neutres, par exemple, deviennent basiques.

S'il avait mieux examiné l'eau de lavage, il aurait trouvé qu'elle avait entraîné de l'albumine avec l'acide; de même que, dans le lavage des sels mentionnés plus haut, une partie de la base accompagne l'acide enlevé par l'eau. J'ai préparé, il y a six ans, du sulfate d'albumine, dont l'excès d'acide sulfurique a été enlevé par des lavages, et qui a été ensuite exprimé et séché; il était incolore et transparent. Après avoir lu le Mémoire de M. *Hruschauer*, j'ai été l'examiner, et l'ai trouvé dans le même état qu'il était alors; s'il avait contenu de l'acide libre, il aurait attiré de l'humidité, et l'albumine se serait colorée. Je l'ai fait gonfler dans l'eau, et l'ai ensuite séparé de l'eau par le filtre; l'eau n'avait pas de saveur acide, mais une réaction acide, et était coagulée, à peu près comme le blanc d'œuf, par le cyanure jaune; un excès de ce dernier redissolvait le précipité, qui se formait de nouveau quand on ajoutait de la dissolution. La partie gonflée, non dissoute, a été lavée une couple de fois avec de l'eau pure, puis dissoute dans de l'ammoniaque caustique; la dissolution mélangée avec du chlorure barytique et de l'acide chlorhydrique a produit du sulfate barytique. J'ai été surpris que la dissolution dans l'ammoniaque fût précipitée par l'acide acétique, et que le précipité ne se redissolvait pas en le faisant macérer avec un excès d'acide.

M. *Hruschauer* a trouvé que le précipité que produit l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique se redissout de nouveau par les lavages; il conclut de ce fait, qui était connu de tout le monde, que ces acides décomposent l'albumine. S'il avait essayé d'ajouter un peu d'acide à la dissolution, il aurait vu que le précipité d'albumine se serait reformé; il suffit pour cela de laisser tomber l'eau de lavage dans la première liqueur filtrée.

M. *Hoffmann* (1) a introduit et fait macérer un morceau d'un pouce carré de la membrane muqueuse du duodénum d'un veau, dans du sérum de sang, contenu dans une éprouvette et maintenu à 30° ou 35° au moyen d'un bain-marie. Au bout de huit jours, il s'était formé un coagulum qui occupait la moitié de la hauteur de la liqueur, et le liquide surnageant, qui n'était plus alcalin, ne se coagulait pas par la chaleur, mais avait une odeur de caséum et était recouvert d'une membrane blanche: il en tira la conséquence que l'albumine s'était transformée en caséine; mais il n'ajoute pas si l'acide acétique y produisait un précipité. Il a fait quelques essais sur le coagulum, en étant guidé par la supposition que l'albumine s'était convertie dans cette opération en caséine et en fibrine; mais ces essais n'ont conduit à aucun résultat décisif.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 118.

Je peux adrésser ceux qui désirent savoir comment s'opère la *generatio equivoca*, aux expériences décrites, à cet égard, par MM. *Andral* et *Gavarret* (1), qui ont vu distinctement naître une plante microscopique dans une dissolution claire d'albumine, légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique. Ils examinèrent des gouttes de cette dissolution sur le porte-objet du microscope, et virent que le sulfate d'albumine coagulé présentait pendant les quatre premiers jours des agrégations fantastiques de formes globuleuses qu'ils attribuèrent à une plante vivante, le commencement de *penicillium glaucum*. Au bout des quatre premiers jours, ils aperçurent d'autres formes; mais la génération s'arrêtait, quand, au lieu d'une atmosphère oxygénée, il y avait de l'acide carbonique, par exemple, au-dessus du liquide; la vie reparaissait quand on rendait l'air, et donnait lieu aux modifications qui accompagnent la formation de tri-oxyprotéine. Leur Mémoire est, du reste, fort intéressant.

LE SANG NE CONTIENT PAS DE LACTATE ALCALIN. — M. *Enderlin* (2), sur l'invitation de M. *Liebig*, a entrepris une recherche dans le but de redresser l'incongruité qui s'est introduite à l'égard de l'acide lactique dans la nouvelle physiologie, et il a commencé par le rechercher dans le sang. Ces expériences prouvent d'une manière suffisante qu'*il* n'a pas trouvé trace d'acide lactique dans le sang; il est possible cependant que d'autres soient plus heureux.

Il cite, entre autres preuves de l'impossibilité qu'il existe un lactate dans le sang, que, d'après des expériences récentes, le sang de veau, de mouton et de bœuf laisse des cendres qui ne font pas effervescence avec les acides, et qui ne contiennent pas d'acide carbonique. Tous ceux qui se sont occupés d'expériences de ce genre peuvent juger de la confiance qu'inspirent ces données, qui ont été communiquées avec une certaine prétention.

C'est une découverte du laboratoire de Giessen, que le corps animal vivant ne contient pas d'acide lactique. M. *Liebig* (3) déclare que l'urine ne contient point d'acide lactique, et qu'il est bien à regretter que j'aie induit en erreur ceux qui se sont occupés, après moi, de ce sujet, et qui ne se sont pas donné la peine de s'assurer de l'exactitude de ces données, en signalant que ce que l'on avait considéré auparavant comme de l'acide acétique, dans les liqueurs animales, n'était réellement que de l'acide lactique. (Compar. Rapp. 1843, p. 366).

SELS MÉTALLIQUES DANS LE SANG. — A l'occasion d'une erreur de plume de M. *Liebig*, qui déclare dans son Introduction (4) à la chimie organique, « que les sels des métaux pesants ne peuvent que rarement ou jamais entrer

(1) Comptes-rendus, 1843, XVI, 266; et Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 385.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 164.
(3) Archiv. der Pharm., XXXVII, 258.
(4) Traité de Chimie organ., introd., CLXXIII.

dans la circulation du sang, et que toutes les expériences prouvent qu'ils ne se trouvent jamais dans l'urine, » M. *Kramer* (1) a entrepris quelques essais sur ce sujet, à la demande de M. *Paniza*. Il a examiné dans ce but le sang et l'urine de malades et d'animaux qui avaient pris du salpêtre, de l'iodure potassique, du chlorate potassique, du chlorure barytique, du tartre antimonié, du kermes antimonialis, du sulfure mercurique, du chlorure argentique, du nitrate argentique, du carbonate ferreux, du sulfate ferreux et de la limaille de fer, et, ainsi qu'on pouvait le supposer, tant à priori que d'après les données antérieures, il les a tous retrouvés et dans le sang et dans l'urine, à l'exception du chlorure argentique, qui communiquait bien une certaine quantité d'argent au sang, mais non à l'urine. Ses expériences semblent avoir été exécutées avec beaucoup de soin, et il termine en faisant observer qu'un désir exagéré de généraliser conduit souvent à des erreurs.

M. *Audouard* (2) a examiné la salive et l'urine de personnes qui avaient pris du chlore mercurique, et a trouvé du mercure dans les deux liqueurs. Il a remarqué que la méthode de M. *Orfila*, qui consiste à saturer le liquide avec du chlore gazeux, à précipiter ensuite le mercure sur de petites lanières de cuivre, puis à le séparer de ces dernières par la distillation, est la plus exacte.

EXPÉRIENCES SUR LA FORMATION D'ACIDE CARBONIQUE PENDANT LA RESPIRATION. — Dans le Rapport précédent, p. 347, j'ai rendu compte des expériences de M. *Scharling* sur la formation d'acide carbonique par la respiration. MM. *Andral* et *Gavarret* (3) et MM. *Brunnér* et *Valentin* (4) ont publié de nouvelles recherches sur ce sujet.

Les chimistes français ont prouvé, par un grand nombre d'expériences, pour le détail desquelles je dois renvoyer au Mémoire, que, chez l'homme, la formation d'acide carbonique augmente jusqu'entre 40 et 45 ans, et en particulier proportionnellement au développement du système musculaire. Les femmes produisent moins d'acide carbonique que les hommes. L'augmentation de l'acide carbonique cesse chez la femme quand les règles commencent; le dégagement d'acide carbonique reste ensuite le même jusqu'à ce que les règles cessent, après quoi on aperçoit de nouveau une faible augmentation. Le développement d'acide carbonique est plus fort pendant la grossesse. Un homme adulte, de taille moyenne, perd en moyenne, par heure, pendant le jour, 10,5 à 11 grammes de carbone, qui s'échappe sous forme d'acide carbonique; une femme adulte perd 6,5 à 7 grammes, et une femme grosse 7,5 à 8,5 gr. Les expériences de

(1) Revue scientif. et industr., XIV, 34.
(2) Journ. de Chim. méd., IX, 137.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 129.
(4) Pharm. centr. Blatt 1843, p. 757 et 765.

M. *Scharling* coïncident assez bien avec ce dernier résultat, si on les réduit en grammes, bien qu'elles donnent des quantités un peu plus faibles.

MM. *Brunner* et *Valentin* ont trouvé qu'ils perdaient eux-mêmes, par heure, 8,9 à 11 grammes de carbone; mais leur but principal était de déterminer exactement la composition d'un mélange d'air expiré, et l'exactitude de ces expériences nous est garantie par le nom de M. *Brunner*, qui n'a certainement rien négligé pour les rendre chimiquement irréprochables, car c'est à lui que nous devons la détermination exacte de la composition de l'air atmosphérique.

La question de savoir si tout l'oxygène est remplacé par de l'acide carbonique, a fait souvent l'objet de recherches, et, bien que *Dulong* ait déjà montré qu'il disparaît plus d'oxygène qu'il n'en est rendu avec l'acide carbonique, l'importance du sujet réclamait de nouvelles recherches, exécutées par les méthodes plus rigoureuses qu'on a à sa disposition maintenant, et une détermination exacte de la quantité d'oxygène qui n'est pas remplacée par de l'acide carbonique.

Le tableau qui suit représente les résultats numériques de cinq expériences :

	Acide carbonique.	Oxygène.	Nitrogène.	Oxygène disparu.
	4,356	16,007	79,547	4,720
	3,825	16,306	79,689	4,508
	4,673	15,895	79,432	4,920
	4,316	16,143	79,541	4,671
	4,641	15,783	79,976	5,032
Moyenne.	4,380	16,033	79,587	4,783

Ainsi, dans tous les essais, il a disparu plus d'oxygène qu'il n'en a été rendu par l'acide carbonique. Il paraît, d'après les expériences, que le nitrogène est complétement indifférent, et que l'air aspiré contient en moyenne 0,8516 vol. de gaz acide carbonique pour chaque volume d'oxygène, qui disparaît. L'eau qui s'évapore dans l'air qu'on respire entraîne avec elle une petite quantité d'une matière organique, que l'acide sulfurique, qui sert à absorber l'eau de l'haleine, colore constamment en rouge.

ACTE DE DIGESTION. — MM. *Prevost* et *Morin* (1) ont fait quelques expériences sur le chyme de moutons et de lapins. En tuant l'animal pendant la digestion et l'ouvrant immédiatement après la mort, ils ont trouvé de l'albumine dissoute dans la liqueur, tandis qu'en ouvrant l'estomac 24 heures après la mort, la paroi intérieure de l'estomac était tapissée d'une couche d'albumine coagulée et mucilagineuse, qu'on pouvait facile-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 341.

ment séparer. Chez le lapin, chaque bouchée avalée est entourée d'une pellicule d'albumine coagulée, et reste séparée des autres. Ils ont trouvé en outre dans le chyme une matière particulière qu'ils appellent matière gélatiniforme, qui n'est pas précipitée par les acides ni coagulée par la chaleur, mais qui donne avec l'acide tannique un précipité soluble dans l'eau bouillante, et qui se dépose de nouveau pendant le refroidissement. MM. *L. Gmelin* et *Tiedemann* avaient déjà observé cette matière, qu'ils avaient considérée comme un produit de métamorphose de l'amidon. MM. *Prevost* et *Morin* l'ont retrouvée dans le sang et dans l'urine des hommes et des animaux. Elle est insoluble dans l'alcool; mais elle se dissout bien dans l'eau froide. Quand elle est mélangée avec un peu d'acide libre, elle n'est pas précipitée par le cyanure jaune; la dissolution aqueuse précipite les sels plombiques, argentiques, mercuriques et le sulfate ferrique. Ils prétendent aussi l'avoir trouvée dans des sucs de plantes exprimés. Lorsqu'on fait bouillir ces derniers de manière à coagu ler l'albumine, qu'on filtre, qu'on évapore à consistance sirupeuse, et qu'on ajoute de l'alcool, elle ne se redissout pas et présente la plupart des caractères que nous venons d'énumérer.

Il n'est pas impossible que cette matière soit de la tri-oxyprotéine.

Ils ont, du reste, trouvé que la liqueur du chyme est acide. Après l'avoir exprimé et filtré, ils ont séparé la liqueur en deux parties, dont ils ont mélangé l'une avec de l'acide nitrique, pour la précipiter ensuite par le nitrate argentique, et dont ils ont distillé l'autre au bain d'huile, jusqu'à ce que le résidu ait acquis une température de 150°. Le produit de la distillation a donné, avec le nitrate argentique, un précipité de chlorure argentique égal en poids au quart de celui de l'autre partie; résultat qui confirme entièrement les données de *Prout*.

M. *Blondlot* (1) a fait plusieurs essais sur des chiens vivants; il leur a fait des ouvertures dans la peau jusqu'à l'estomac et dans les parois de ce dernier, et a laissé guérir la plaie de manière que l'ouverture restât ouverte pour pouvoir opérer sur l'estomac de l'animal vivant. Il a trouvé que l'acide du suc gastrique n'est pas de l'acide chlorhydrique, mais du phosphate calcique acide, et que l'action de ce dernier est soutenue par une matière organique qui exerce la même influence que le ferment.

D'après la description qu'il donne de l'analyse du suc gastrique, il paraît ne pas être suffisamment au fait des détails de la chimie analytique, de sorte que les raisons qu'il cite en faveur de son opinion ne sont pas des preuves suffisantes. Il y a trouvé à la fois du phosphate calcique acide et du sel marin; ce qui signifie qu'il y a du sel marin, du phosphate sodique et du phosphate calcique dissous dans de l'acide chlorhydrique libre.

(1) L'Institut, n° 510, p. 337; et Traité analytique de la digestion. Paris, 1843, p. 228-254.

M. *Payen* (1) a eu l'occasion de faire des expériences sur le même chien et sur son suc gastrique, et, bien qu'il n'ait pas enrichi nos connaissances par quelque nouvelle observation, il a crû convenable d'introduire une nouvelle dénomination. Il prétend que *pepsine* est une dénomination inexacte, parce que le suc gastrique n'est pas sécrété par l'animal quand il souffre de la *faim* (il croit probablement que ce mot vient de πεινη, faim, tandis qu'il dérive de πεψις, coction), et propose de le remplacer par *gastérase*.

BILE. — Plusieurs Mémoires ont été publiés sur la bile. M. *Kemp* (2) a communiqué quelques expériences qui semblent avoir été faites dans le laboratoire de M. *Liebig*, et dont le but est de prouver que la bile est composée principalement d'une solution toute simple d'un sel sodique, dont l'acide est un acide organique qu'il appelle *acide bilique*. Ses expériences consistent à séparer, par l'alcool et l'éther, le mucilage, la graisse et les sels insolubles dans l'alcool, à évaporer à siccité, et à déterminer par la combustion le carbone et l'hydrogène. Il a obtenu ainsi, de substances provenant de différentes préparations, 58,46 à 58,8 p. 100 de carbone, et 8,3 à 8,81 p. 100 d'hydrogène, et par l'incinération dans un vase ouvert, 11,16 p. 100 de carbonate sodique et 0,54 p. 100 de sel marin. Si l'on fait abstraction du sel marin et de la soude, il reste 64,85 p. 100 de carbone et 9,4 p. 100 d'hydrogène. Dans d'autres analyses, on a trouvé en outre 3,4 à 3,7 p. 100 de nitrogène. M. *Kemp* prétend que ces expériences n'ont pas été exécutées dans le but de venir à l'appui d'une théorie quelconque, mais, au contraire, en ayant en vue d'éviter toute opinion préconçue, qui peut naître si facilement quand on étudie les recherches qui ont été faites précédemment sur la bile. Il pose la question : Qu'est-ce que l'acide bilique? Ce n'est pas la biline préparée par M. *Berzélius*, car l'acide carbonique ne le sépare pas de la soude; ce dont il s'est assuré en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution alcoolique de la combinaison de cet acide avec la soude, qui ne produisait pas de précipité de carbonate sodique; ce n'est pas la résine de bile de M. *Thénard*, car il est soluble dans l'eau; et pas non plus l'acide choléique de M. *Demarçay*, car celui-ci est précipité de la dissolution du sel sodique par les acides, et même par les acides végétaux faibles.

Quant à l'idée que j'ai avancée à l'égard de la saveur douceâtre de la biline, qu'elle pouvait être due à la glycérine engendrée par la saponification de la graisse contenue dans la bile, il a cherché à la réfuter en la soumettant à la distillation sèche, et il n'a pas pu découvrir l'odeur de l'acroléine dans les produits de la distillation. Il n'a pas songé que l'acroléine doit nécessairement se décomposer par l'ammoniaque qui se forme en

(1) Journ. de Chim. médicale, IX, 621.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVIII, 151.

même temps qu'elle, et qu'on ne peut pas découvrir de cette manière une très petite quantité d'acroléine.

Si l'on demande au contraire : Quelles sont les lumières que ces expériences ont jetées sur la composition de la bile ? On devra se borner à reconnaître que les substances de la bile, solubles dans l'alcool et privées par l'éther des matières qui se dissolvent dans ce dernier, contiennent la quantité de carbone, d'hydrogène et de nitrogène signalés par M. *Kemp;* mais les expériences de M. *Kemp* ne donnent aucune idée sur la nature de ces substances, si elles sont formées d'une seule substance ou de plusieurs matières différentes.

M. *Liebig* (1) a publié, dans son journal, un Mémoire sur la bile, destiné à faire partie d'un autre travail, et dans lequel, en se basant sur ces expériences, il est conduit à admettre, d'une manière analogue à celle de M. *Kemp*, que la bile est formée principalement du sel sodique d'un seul acide, l'acide bilique ; mais il diffère de M. *Kemp* en ce sens, qu'il suppose que cet acide est celui qui a été désigné par M. *Demarçay*, par acide choléique, et par moi, par acide bilifellique. Pour préparer cet acide, il recommande de dissoudre de la bile évaporée, dans de l'alcool, d'enlever la matière colorante par du charbon animal, de porter à l'ébullition et d'ajouter $\frac{1}{4}$ du poids de la bile d'acide oxalique, qui précipite la soude ; la dissolution dépose encore un peu de sel sodique par le refroidissement. Cela fait, on fait digérer la liqueur avec du carbonate plombique, pour enlever l'excès d'acide oxalique, puis on précipite le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré, on filtre et l'on évapore à siccité. Le résidu est l'acide bilique. On peut aussi l'obtenir en dissolvant la bile dans de l'alcool anhydre qu'on refroidit fortement, et qu'on sature par du gaz chlorydrique sec, qui précipite du sel marin ; on sépare ce qui reste dissous de ce sel, en mélangeant la liqueur avec de l'éther, filtrant et évaporant au bain-marie, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide chlorhydrique soit chassée. On ajoute alors de l'eau qui divise le résidu en deux couches, dont la plus pesante est épaisse et contient l'acide bilique, et dont la couche supérieure est un liquide fort acide qu'on décante. On dissout l'acide bilique dans l'alcool, on ajoute de l'oxyde plombique réduit en poudre fine, jusqu'à ce que la liqueur contienne du plomb en dissolution ; on filtre, on sépare le plomb par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore à siccité. On voit, dans la première préparation, que M. *Liebig* néglige tous les autres éléments de la bile solubles dans l'alcool ; et dans la seconde, il ne prête pas la moindre attention à l'influence qu'exerce l'acide chlorhydrique chaud sur les éléments de la bile, relativement à la formation de sel ammoniac, de taurine et d'acides résineux.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVII, 1.

C'est donc ce corps, selon l'opinion de M. *Liebig*, qui est combiné avec la soude dans la bile, et qui constitue l'élément essentiel et caractéristique de cette sécrétion. Il n'a pas examiné si l'oxyde plombique ne le convertissait pas en une combinaison analogue à un onguent et en biline, et si, ainsi que je l'ai indiqué, on ne peut pas obtenir, au moyen de cette combinaison de nature onguentaire, de l'acide fellique et de l'acide cholinique.

L'acide bilique et la combinaison qu'il forme avec la soude se composent, d'après les calculs de M. *Liebig*, basés sur les analyses de M. *Kemp*, de :

	Acide.	Sel sodique.	
Carbone. . .	63,7	58,46	58,46
Hydrogène. .	8,9	8,30	8,81
Nitrogène. . .	3,9	3,70	4,21
Oxygène. . .	23,5	22,64	25,76
Soude. . . .	—	6,53	6,53
Sel marin . .	—	0,37	0,54

Quant à ce qui concerne mes expériences sur la composition de la bile de bœuf, M. *Liebig* déclare que ce que j'ai appelé biline n'est que du bilate sodique, que j'ai obtenu parce que l'acide sulfurique ne sépare pas toute la soude contenue dans la bile, et que par conséquent ce qui n'est pas précipité par l'oxyde plombique est du bilate sodique. Quand une certaine quantité de biline est séparée, et après la séparation de l'oxyde plombique et de l'acide, on peut extraire de ce dernier, au moyen de l'éther, de l'acide fellique, et réduire le résidu insoluble dans l'éther en acide bilifellique ordinaire. Voici comment M. *Liebig* s'exprime à l'égard de cette circonstance : « Ce que M. *Berzélius* désigne par acide fellique paraît n'être autre chose qu'un mélange ou une combinaison avec l'acide bilique ; » et il ajoute : « Les dénominations d'acide bilique (?), d'acide fellique, d'acide cholinique, d'acide fellanique et d'acide cholanique ne représentent pas des corps particuliers (eigenthümliche) et bien caractérisés. »

La biline qui reste dans la dissolution quand on a précipité la bile par du sous-acétate plombique, n'est, d'après M. *Liebig*, que du bilate plombique, dissous dans un excès d'acétate plombique, etc., etc.

J'avoue que j'ai bien soupçonné que M. *Liebig* aurait quelques doutes sur l'exactitude de mes expériences sur la composition de la bile de bœuf. M. *Berlin*, de Stockholm, qui a visité, l'année dernière, le laboratoire de Giessen, m'a rapporté, M. *Liebig* le sachant, un échantillon d'acide bilique qui y avait été préparé.

Au moyen de l'éther j'en ai extrait des traces de cholestérine et d'acide fellique qui sont faciles à séparer par le carbonate sodique. J'ai ensuite dissous l'acide dans l'eau, et l'ai précipité de cette dissolution par l'acide

sulfurique ; l'acide s'est rassemblé sous la forme d'un sirop épais faiblement jaunâtre, et la dissolution tenait en suspension des flocons blancs qui ne s'agglutinaient pas ; et après les avoir recueillis sur un filtre, j'ai reconnu qu'ils étaient l'un des acides résineux et pulvérulents. La quantité que j'avais à ma disposition était trop minime pour me permettre de l'examiner d'une manière complète ; mais à en juger par la dissolution de ces flocons dans le carbonate sodique faible, qui avait une saveur amère franche, et qui ne se troublait pas par le carbonate sodique qui y était dissous, il est probable que c'était de l'acide cholique. Cet acide bilique contenait en outre de la soude qui restait en combinaison avec l'acide sulfurique, dans la liqueur acide.

L'acide bilique précipité par l'acide sulfurique et redissous ensuite dans l'eau a été traité par l'oxyde plombique, qui a produit la combinaison plombique onguentaire et de la biline en dissolution. Cette dernière donnait après l'évaporation un résidu de biline claire et incolore, dont la dissolution aqueuse n'était précipitée ni par l'acide sulfurique ni par l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'enfin, à la suite d'une longue digestion, la biline avait éprouvé la métamorphose ordinaire. La dissolution renfermait alors de l'ammoniaque et de la taurine. En traitant la combinaison plombique onguentaire par l'éther, j'en ai extrait, de la manière que j'ai indiquée, de l'acide fellique et de l'acide cholinique ; le résidu était de l'acide bilifellique, qui se laissait de nouveau diviser de la même manière.

En vue de la conséquence que M. *Liebig* a tirée des expériences de M. *Kemp*, que l'acide bilique est identique avec l'acide choléique (Demarçay), M. *Kemp* (1) a déclaré que c'est une erreur commise par M. *Liebig* à ses dépens, et que lorsqu'il publiera ses recherches ultérieures sur la bile, il lui en fera rendre « a severe account. »

Ceux qui se sont tenus au courant des publications sur ce sujet ont pu se convaincre que le but que M. *Liebig* cherchait à atteindre par ce mémoire était de détruire une objection (Rapp. 1843, p. 335) qui lui avait été faite contre ses calculs théoriques sur les métamorphoses qui ont lieu dans l'organisme animal vivant. On sait que le point de départ de ces calculs est l'acide choléique de M. *Demarçay*, qui est lui-même un produit de métamorphose.

MM. *Theyer* et *Schlosser* (2) ont publié plus tard de nouvelles recherches sur la bile, qu'ils ont faites dans le laboratoire de M. *Liebig*, et qui ont conduit au même résultat, signalé précédemment dans le mémoire de M. *Liebig*, et dont elles devaient confirmer l'exactitude. Ils terminent leur mémoire en déclarant que le picromel de M. *Thénard*, l'acide bilique

(1) Chemical Gazette, nº 24, p. 651.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 47.

de M. *Kemp*, le sucre biliaire de M. *L. Gmelin*, l'acide choléique de M. *Demarçay*, et ce que j'ai appelé acide bilifellique et biline, en supposant cette dernière exempte d'alcali, sont un seul et même corps.

Maintenant que ces jeunes chimistes ont rempli le mandat de leur maître, et que, pour leur début dans la carrière des recherches chimiques, ils ont cherché à prouver que j'ai décrit un seul et même corps sous deux noms différents, comme s'il était réellement formé de deux substances différentes, je les fais juges si c'est être trop exigeant de leur demander de vouloir bien étendre un peu leurs recherches et d'approfondir les points suivants :

1° Si de la bile assez fraîche, dont on a précipité le mucilage par un peu d'acide acétique, puis filtrée, et qu'on a traitée avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, sans qu'elle précipite d'acide bilique, même au bout de douze ou vingt-quatre heures, quelle que soit la quantité d'acide qu'on ajoute ; si une bile de cette nature, dis-je, peut être précipitée par du sous-acétate plombique, sans qu'une proportion considérable de picromel de M. *Thénard* ou de sucre biliaire de M. *L. Gmelin* reste dans la dissolution sans en être précipitée. Quant à ce qui me concerne, je suis convaincu qu'on n'a pas examiné une bile de cette nature dans le laboratoire de Giessen. Or, quand il s'agit de décider de quoi se compose la bile dans le corps vivant, il faut cependant que ce soit de la bile fraîche qui soit employée dans les recherches.

2° Quand ils auront précipité de la dissolution aqueuse, par l'acide sulfurique, ce qu'ils appellent l'acide bilique, qu'ils l'auront pétri à froid et à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique dilué, de manière qu'il ne s'y dissolve pas, et pour séparer ainsi les matières dissoutes dans l'acide sulfurique et qui auraient été emprisonnées dans le précipité, d'introduire l'acide encore mou, et divisé en petits rouleaux minces et allongés pour faciliter la réaction, dans un flacon avec de l'éther, et d'examiner si l'éther, au bout de douze à vingt-quatre heures par exemple, ne le divise pas en deux parties dont l'une s'y dissout et dont l'autre forme une dissolution sirupeuse épaisse. Cela posé, de distiller l'éther, d'examiner le résidu et de voir, en suivant les méthodes que j'ai indiquées, si l'éther n'a pas extrait de l'acide bilique, de l'acide fellique et de l'acide cholinique.

3° De dissoudre dans l'eau la partie insoluble dans l'éther, d'ajouter un peu de carbonate plombique, de manière à saturer l'acide sulfurique qui pourrait y être retenu, de chauffer ensuite la dissolution au bain-marie avec de la litharge lévigée (non pas avec de l'oxyde plombique qui n'aurait pas été fondu avant de le réduire en poudre) qu'on ajoute par petites portions tant qu'elle s'agglutine, puis, quand la dernière portion de litharge, au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, ne s'agglutine

plus (pour cela il faut décanter la liqueur de la masse onguentaire, parce que sans cela l'oxyde plombique s'y attache), de filtrer, d'évaporer à siccité, de redissoudre dans l'alcool anhydre, d'évaporer de nouveau et enfin de voir si la matière limpide et incolore, qui constitue alors le résidu et que j'ai appelée biline, est du bilate sodique. Dans ce but, qu'ils essaient de dissoudre le résidu dans l'eau et de mélanger la dissolution avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau ou avec de l'acide chlorhydrique, ils verront immédiatement ou au bout de douze heures s'il se précipite de l'acide bilique, dont le caractère distinctif est l'insolubilité dans les acides et la solubilité dans l'eau ; ensuite de faire digérer la liqueur acide pendant quelques heures à 60° ou 80°, de la décanter de l'acide bilique déposé, et d'examiner si la liqueur ne contient pas de l'ammoniaque et de la taurine, qui sont deux corps qui se forment inévitablement par la métamorphose de la biline en acide bilique.

Il ne s'agit pas ici de savoir si le corps que j'ai appelé biline contient ou non de l'alcali ou une autre base ; j'ai montré qu'elle peut se combiner avec les bases, et qu'on peut aussi l'obtenir à l'état isolé, mais si c'est le même corps qu'ils ont désigné par acide bilique. M. *Kemp*, à mon avis, a fait des observations plus exactes qu'eux, et a bien saisi la différence.

4° De séparer, par l'une des méthodes connues, l'acide bilique de la combinaison plombique onguentaire, et d'examiner si, en soumettant cet acide au même traitement, ils n'obtiennent pas de nouveau les mêmes produits, et enfin de communiquer les résultats auxquels ils seront arrivés.

Ils pourraient peut-être bien présenter un exemple de l'avantage qu'il y a à observer plus exactement le proverbe latin : *In verba magistri non esse jurandum.*

Mucilage de la trachée-artère. — M. *Nasse* (1) a analysé le mucilage de la trachée-artère et l'a trouvé composé de :

	Humide.	Sec.
Mucilage proprement dit	23,754	53,405
Extrait aqueux.	8,006	18,000
Extrait alcoolique.	1,810	4,070
Graisse.	2,887	6,490
Sel marin.	5,825	13,095
Sulfate sodique.	0,400	0,880
Carbonate sodique.	0,198	0,465
Phosphate sodique.	0,080	0,180
Phosphate potassique, avec un peu de fer.	0,974	2,190
Carbonate potassique.	0,291	0,655
Acide silicique, avec sulfate potassique. .	0,255	0,570
Eau.	955,220	—
	1000,000	100,000

(1) Journ. für pr. Chemie, XXIX, 59.

Le sulfate sodique avec du phosphate et du carbonate potassique ne peuvent pas trop exister en présence les uns des autres.

M. *Nasse* fait à cette occasion l'observation intéressante, que cette matière mucilagineuse proprement dite a de l'analogie avec la matière de la corne, des cheveux, etc., qui, d'après les recherches de M. *van Laer* (Rapp. 1843, p. 357), se compose de bi-oxyprotéine et d'une matière qui sert de lien. Si l'on compare l'analyse du mucilage biliaire de M. *Kemp* (Rapp. 1843, p. 374) avec l'analyse de la bi-oxyprotéine (même Rapp., p. 360), on trouve une telle coïncidence, que cette remarque de M. *Nasse* paraît être plus qu'une simple probabilité. Il est très probable que le mucilage de la trachée-artère peut, ainsi que cela doit avoir lieu dans la vésicule biliaire, être converti en bi-oxyprotéine, quand il est séparé, et, en outre, que l'albumine contenue dans la sécrétion du nez et de la trachée-artère se transforme aussi, sous l'influence de l'air, en bi-oxyprotéine. Il est bien remarquable de voir à quels développements de la chimie du corps animal vivant nous conduisent la découverte de la protéine de M. *Mulder* et l'étude de ses métamorphoses.

FORMATION DE LA GRAISSE. — Dans le Rapport précédent, p. 352, il a été question de la dispute qui s'est élevée entre M. *Liebig* et M. *Dumas* relativement à la formation de la graisse, dans l'organisme animal. M. *Liebig* attribue la formation de la graisse, dans les herbivores, aux matières non nitrogénées qui constituent leurs aliments, tandis que les chimistes français soutiennent que toute la graisse est due à la graisse contenue dans les aliments, et qu'elle est simplement distribuée par le corps de la manière convenable. Le Mémoire (1) qu'ils avaient annoncé, et qui devait rendre compte des expériences détaillées sur lesquelles ils basaient leur opinion, a paru. Ce Mémoire contient des analyses nombreuses de plusieurs fourrages, dont le but est de déterminer combien de graisse ils contiennent. On pourrait bien leur faire l'objection que, dans plusieurs cas, ils n'ont pas suffisamment séparé la graisse de la résine ; mais elles prouvent cependant que les céréales et les fourrages des bestiaux contiennent plus de graisse qu'on ne l'avait en général supposé. Les résultats numériques qui suivent représentent la quantité de graisse qu'ils ont trouvée sur 100 p. dans les fourrages séchés qu'ils ont examinés :

Farine de fèves	2,00
Maïs	8,75
Riz	1,55
Avoine séchée à l'air	3,30
Seigle	1,75
Froment	2,60
Foin	2,0 — 3,00 à 4,00

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 63.

Paille de froment.	2,40
Luzerne	3,50
Paille d'avoine.	5,10
Betteraves.	0,34
— à l'état frais	0,16
Pommes de terre.	0,32
— à l'état frais. . . .	0,08

Ils ont en outre fait des expériences avec une vache qui avait vêlé trois mois auparavant, et qu'ils ont soumis pendant trente jours à un régime d'alimentation déterminé. Pour les quatre derniers jours, on a examiné la quantité de graisse contenue dans le lait et dans les excréments, et l'on est arrivé à la comparaison suivante :

	Graisse dans le fourrage.		Graisse dans les produits.	
Betteraves.	108 kil.	108 gramm.	Dans le lait. . .	915 gr.
Foin. . .	30	1110	Dans les excrém.	498
Paille . .	18	396		1423 gr.
		1614 gr.		

Ces résultats prouvent qu'un excès de 201 gr. de graisse a pu être déposé sous la forme de graisse dans le corps de l'animal, ou bien employé d'une autre manière.

Ils terminent ce Mémoire, qui est de la plus grande importance, en faisant remarquer que, si leurs expériences ne prouvent pas contre la possibilité d'admettre la formation de la graisse aux dépens de l'amidon, de la gomme, du sucre, etc., etc., elles montrent cependant qu'il n'y a pas de raison à admettre cette hypothèse, tant qu'il ne sera pas démontré que, dans le corps de l'animal, il se forme plus de graisse qu'il ne lui en est amené par les aliments.

M. *Playfair* (1), ancien élève de M. *Liebig*, a prouvé, par un essai analogue, la contre-partie de ces expériences. Une vache qui, pendant quatre jours, a pris avec sa nourriture 1,682 livres de graisse, a produit 4,432 livres de graisse de beurre, abstraction faite de la graisse qui a été éconduite par les excréments. Il est, de plus, assez curieux que les jours où l'on donnait à la vache moins de foin et plus de pommes de terre, par conséquent où le fourrage contenait moins de graisse, elle produisait le plus de graisse de beurre. Il suppose, dans ses calculs, moins de graisse dans les fourrages que les chimistes français; ainsi, dans le foin, 1,56 p. 100, dans la farine de fèves 0,7, dans l'avoine 2 p. 100, et dans les pommes de terre 0,3 p. 100; mais en calculant la graisse contenue dans les aliments de la vache, d'après les données des chimistes français, elle n'en aurait pris que 2,644 livres avec les aliments, de sorte que le lait contenait ce-

(1) Phil. Mag., XXIII, 281.

pendant encore 1,788 livres de graisse de plus que les aliments. On voit de là que cette question est loin d'être décidée. M. *Liebig* (1) a cherché à réfuter ses adversaires en partant d'un nouveau point de vue ; mais comme M. *Dumas* a avoué l'exactitude de son opinion (voyez plus bas, *Cire d'abeilles*), et qu'on peut envisager la querelle comme terminée, je n'estime pas qu'il soit nécessaire de rendre compte ici de ce nouveau Mémoire.

ASSIMILATION DE LA GRAISSE. — MM. *Bouchardat* et *Sandras* (2) ont fait des recherches sur l'absorption de la graisse des intestins ; ils ont trouvé que le chyle d'animaux auxquels on donne de l'huile d'amandes est blanc comme du lait, dans les veines lactées, qu'il contient beaucoup de graisse, et que le sang contient aussi beaucoup de graisse ; de plus, que la graisse qu'on peut en extraire au moyen de l'éther est plus fluide que lorsque l'animal ne prend pas d'huile. La cire, prise isolément, n'est pas absorbée, et sort avec les excréments ; si, au contraire, on dissout la cire dans 2 ou mieux encore dans 3 p. d'huile, l'on retrouve la cire dans les veines lactées et dans le sang. Si l'on colore la graisse avant qu'on l'avale, la matière colorante est détruite par la digestion, et on la retrouve à l'état incolore dans le chyle et dans le sang.

INFLUENCE DE LA GRAISSE DANS LES RÉACTIONS ORGANIQUES. — M. *Lehmann* (3) a communiqué des observations préliminaires fort intéressantes sur l'influence qu'exerce la graisse dans les actions chimico-organiques, et qui doivent servir à une recherche sur le développement du poulet dans l'œuf. M. *Lehmann* prétend que *la graisse est un des corps qui contribuent le plus activement à la transformation des matières dans l'organisme animal vivant*, et il croit que l'on peut admettre avec certitude que ces transformations ne s'opèrent d'une manière régulière qu'en présence simultanée de protéine, de graisse et de matières non nitrogénées, dans lesquelles l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans les proportions nécessaires pour former de l'eau.

Le but de ces expériences préliminaires est de montrer que la fermentation lactique, aux dépens du sucre ou du sucre de lait avec une matière qui renferme de la protéine, n'a pas lieu quand la matière qui renferme la protéine ne contient pas aussi de la graisse, et qu'elle commence dès qu'on en ajoute.

Il a employé dans presque toutes ses expériences de l'albumine de blanc d'œuf, du sucre de lait et de l'huile de jaune d'œuf, extraite au moyen de l'éther, et séparée de ce dernier par l'évaporation ; il s'est servi de préférence d'huile d'œuf, parce qu'elle se maintient plus facilement en suspension dans les liqueurs : les expériences s'opéraient dans un four à in-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVIII, 126.
(2) L'Institut, nº 497, p. 226.
(3) Simon's Beiträge zur physiol. und pathol. Chemie, I, 63.

cubation artificielle, maintenu à une température de 35° à 40°. L'albumine avait été privée de graisse par l'éther et l'alcool, et de soude, en la dissolvant dans une dissolution diluée de sel ammoniac, la précipitant de cette dissolution, et la lavant convenablement. Le sucre de lait avait été soumis à plusieurs cristallisations; il dissolvait ce dernier dans de l'eau, à laquelle il ajoutait un peu de carbonate sodique qui contribuait à dissoudre l'albumine, et mélangeait le tout avec de l'huile d'œuf. Dès que la liqueur avait une réaction acide, il la saturait par un peu de carbonate sodique; et, quand ce dernier n'était plus saturé par un acide, il ajoutait du sucre de lait, et lorsque la liqueur, malgré la présence du sucre de lait, ne produisait plus d'acide, il ajoutait de l'huile d'œuf, et la formation d'acide lactique recommençait. Toutes les quantités ajoutées ayant été pesées, il lui a été possible de déterminer les quantités relatives de chaque corps qui étaient nécessaires pour achever cette fermentation lactique. Voici les résultats sommaires :

100 p. d'albumine exigent 414 p. d'huile d'œuf et 2088 de sucre de lait.
100 p. d'huile d'œuf — 24,8 p. d'albumine et 591,2 p. —
100 p. de s. de lait — 19,2 p. d'h. d'œuf et 4,78 p. d'album.

Le carbone contenu dans ces matières est, d'une manière approchée, dans un rapport tel que, si l'albumine en contient 1 p., l'huile en contient 6 p. et le sucre de lait 15 p.

Quant à la combinaison de protéine, il a observé que l'albumine, la caséine, la fibrine et la globuline, à l'état coagulé ou non coagulé, peuvent se remplacer mutuellement, et convertissent la même quantité de sucre de lait en acide lactique.

Graisse. L'huile de jaune d'œuf peut être remplacée par une autre graisse non saponifiée, des huiles végétales, siccatives et non siccatives, même par la graisse phosphorée du cerveau, et par la partie non saponifiable de l'huile d'œuf.

Un mélange d'albumine et de sucre de lait, sans graisse, qu'on a maintenu pendant 2 à 3 mois à 37°, a produit à la fin une trace d'acide lactique; il est assez curieux que l'albumine ne pourrisse pas, et que le sucre se conserve sans s'altérer : la liqueur devient brune, et ne présente pas trace de formation de végétaux microscopiques.

Des membranes animales qui avaient été privées de leur graisse par l'éther n'ont pu convertir en acide lactique que trois fois leur poids de sucre de lait, et cela seulement dans un intervalle de temps très considérable.

D'autres corps nitrogénés, tels que les alcalis végétaux par exemple, ne peuvent pas remplacer la protéine.

Sucre de lait. Le sucre de raisin est celui qui remplace le mieux le

sucre de lait. Le sucre de canne s'acidifie plus lentement, l'amidon encore plus lentement, et la gomme pas du tout : cette dernière est même un obstacle à la conversion du sucre de lait en acide lactique quand on en ajoute à la liqueur.

L'amidon et le sucre de canne donnent quelquefois lieu, à la place d'acide lactique, à deux autres acides incristallisables, qui produisent des sels solubles avec la chaux, dont l'un est soluble dans l'alcool et dont l'autre y est insoluble (acide glucique et acide apoglucique ?).

La *température* la plus avantageuse est 35° à 40°; à une température supérieure ou inférieure, il se forme facilement des produits étrangers. L'accès de l'air est nécessaire pour que l'acidification commence; plus ard, il est nuisible, et donne lieu facilement à la fermentation acétique, à la putréfaction, à la formation de moisissure, de ferment, d'infusoires, etc., etc.

Un petit excès d'alcali active la réaction, tandis qu'un grand excès l'entrave.

Il a trouvé, relativement à la métamorphose qu'éprouvent les matières employées, que de l'albumine dissoute, qui avait entretenu la fermentation lactique pendant 5 mois, était presque complétement inaltérée, et que l'albumine coagulée et la fibrine passent à l'état d'albumine non coagulée.

Il ne se forme pas de ferment et de moisissure, quand l'opération chemine convenablement.

La graisse se convertit presque en entier en acides gras; l'élaïne donne lieu quelquefois à de l'acide butyrique. Nous avons vu, pag. 311, que l'acide butyrique peut avoir une origine différente ; la graisse phosphorée perd son phosphore.

Cette métamorphose ne donne pas lieu à un dégagement de gaz, si l'on fait abstraction de l'acide carbonique qui se dégage du carbonate sodique qu'on ajoute. L'on a obtenu une fois de l'hydrogène carboné; mais la liqueur renfermait dans ce cas des infusoires.

CONVERSION DU SUIF EN STÉARINE. — M. *Beetz* (1) a examiné du suif qui avait été trouvé dans des mines abandonnées, et qui paraissait s'être répandu à l'état liquide d'une lampe à suif. L'un des échantillons était complétement transformé en stéarine, et en avait la composition et les propriétés; l'autre échantillon, qui provenait d'une autre mine, contenait 18 p. 100 de stéarine et 82 p. 100 de stéarate calcique.

Comme l'on ne peut pas admettre que l'élaïne puisse à la longue se séparer de la stéarine, il est probable que l'élaïne s'est convertie peu à peu en stéarine sous l'influence de l'air, en s'appropriant les éléments de

(1) Pogg. Ann., LIX, 111.

l'eau, et en dégageant une faible quantité d'acide carbonique. M. *Beetz* cite quelques autres faits, qui tendent à prouver que le suif que l'on conserve longtemps devient à la longue plus riche en stéarine.

URINE. — RAPPORT ENTRE SA PESANTEUR SPÉCIFIQUE ET LA QUANTITÉ D'ÉLÉMENTS SOLIDES QU'ELLE CONTIENT. — On sait que l'on peut, au moyen de la pesanteur spécifique de dissolutions, calculer la quantité d'éléments solides qu'elles contiennent, quand la partie dissoute est la même matière. On a essayé d'appliquer ce calcul à l'urine; mais le résultat n'est pas sûr, parce que la nature des corps qu'elle tient en dissolution varie, à l'état de santé, d'après le régime alimentaire, et à l'état morbide, suivant les différentes matières qui se rendent dans l'urine pour être rejetées. Pour prouver ce que nous venons de dire, M. *F. Simon* (1) n'a pas fait moins de cent essais avec de l'urine, soit à l'état de santé, soit à l'état morbide, dans lesquels il compare la pesanteur spécifique avec la quantité du résidu après l'évaporation. L'urine provenant de l'état de maladie présentait, sous ce point de vue, une différence notable avec de l'urine provenant de l'état de santé. Ainsi, par exemple, tandis que de l'urine à l'état de santé avait une densité de 1,030, et contenait 6,3 p. 100 de matières solides, l'urine, dans un état inflammatoire, contenait 7,94 p. 100 de matières solides. Lorsqu'au contraire l'urine contient une proportion exagérée de sucre, il a trouvé que les tableaux de *Henry* indiquent d'une manière assez approchée la quantité du résidu solide.

ACIDE URIQUE. — Les opinions ont été partagées jusqu'ici sur l'état dans lequel se trouve l'acide urique dans l'urine. Il n'est pas doué d'une assez grande solubilité dans l'eau, pour qu'on puisse attribuer à cette propriété que l'acide urique soit retenu dans l'urine chaude, et qu'il s'en précipite par le refroidissement. M. *Lipowitz* (2) a trouvé qu'une dissolution de lactate alcalin dans l'eau, à la température du sang, dissout de l'acide urique, qui se précipite de nouveau par le refroidissement de la liqueur. Nous avons vu dans le Rapp. 1842, p. 325, que la même chose a lieu avec l'acétate potassique.

ACIDE LACTIQUE. — M. *Morin* (3) prétend avoir remarqué que l'acide libre dans l'urine est du phosphate calcique acide, et non de l'acide lactique; il croit que ce dernier n'est qu'un élément fortuit de l'urine, et qu'il n'est un élément essentiel que de l'urine diabétique. Si l'on trouve quelque chose à reprocher à mes expériences sur l'urine, je renvoie aux travaux exemplaires sur l'urine, par M. *Lehmann*, dont il a été question dans le Rapp. précédent, pap. 363 à 370.

(1) Simon's Beiträge, I, 77 et 343.
(2) Simon's Beiträge, I, 97.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., III, 351.

Urine et ferment. — M. *Jacquemart* (1) a décrit une réaction qu'on pourrait appeler fermentation urineuse. Il a observé les modifications, si bien décrites par M. *Lehmann*, que l'urine fraîche éprouve pendant les premiers jours, pendant lesquels il s'y forme de l'ammoniaque, jusqu'à ce que l'acide libre en ait été saturé. Mais il a trouvé en outre que, si l'on mélange l'urine avec 4 p. 100 de ferment, elle commence le cinquième jour à dégager de l'acide carbonique, dont le volume monte à 10 fois celui de la liqueur, et le 7me à près de 13 fois le volume de la liqueur. Il ne faut pas sous-entendre, par ce dégagement d'acide carbonique, une fermentation spiritueuse; il est la conséquence de la décomposition de l'urée. M. *Liebig* avait déjà montré, avant M. *Jacquemart*, que le ferment décompose l'urée, bien qu'il l'eût mélangée avec du sucre, et que, selon sa théorie, il attribuait la décomposition de l'urée à celle du sucre qui la lui avait communiquée. M. *Jacquemart* a observé que, quand l'urine commence à se putréfier, elle dépose contre le vase une matière organique (mucilage et urate ammonique), qui est un ferment si actif pour l'urine fraîche, que si, après avoir décanté la liqueur, on la remplace par de l'urine fraîche, celle-ci est déjà le second jour en plein dégagement d'acide carbonique.

Urine bleue. — M. *F. Simon* (2) a examiné de l'urine bleue, qui, par le repos, déposait un sédiment bleu foncé, et devenait bleu pâle. Ce dépôt était de l'indigo. Il produisait de l'acide sulfindigotique avec l'acide sulfurique, se réduisait quand on le dissolvait dans un mélange de potasse caustique, de sucre de raisin et d'alcool, et devenait de nouveau bleu lorsqu'on exposait à l'air la dissolution orange.

Lait. — Acides volatils du beurre. — M. *Redtenbacher* (3), aidé par M. *Lerch*, a fait une recherche sur les acides volatils du beurre. Pour les préparer, il a saponifié dans un alambic au moins 5 livres de beurre, a décomposé le savon dans la cucurbite par de l'acide sulfurique étendu, a rajusté le chapiteau, et a distillé le mélange en ajoutant de temps en temps de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne passât plus d'eau acide dans le récipient. Aussitôt qu'un des flacons qui servaient de récipient était plein, il saturait la liqueur par de l'eau de baryte, et le bouchait hermétiquement. Quand la distillation a été achevée, il a fait nettoyer l'alambic, et y a introduit les dissolutions barytiques, qui montaient à quelques centaines de livres, pour les évaporer par l'ébullition, et autant que possible, à l'abri du contact de l'air. Lorsqu'il n'en reste plus que 5 à 6 litres, on filtre la dissolution bouillante et on la laisse refroidir; elle dépose un sel barytique

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VII, 149.
(2) Simon's Beiträge, I, 118.
(3) Correspondance privée.

cristallisé, peu soluble dans l'eau froide. On en obtient davantage en concentrant ensuite la liqueur.

Ce sel, doué de peu de solubilité, est composé de deux sels distincts, que l'on peut séparer au moyen de leur solubilité différente. Le sel qui cristallise le premier de la dissolution dans l'eau bouillante est une poudre cristalline formée d'aiguilles microscopiques, et dont la composition est représentée par la formule $\dot{Ba} + C^{20} H^{38} O^{3}$. Le sel qui se dépose en second lieu forme des grains cristallins analogues à la graine de pavots, et qui sont composés de $\dot{Ba} + C^{16} H^{30} O^{3}$. Ces deux sels réunis constituent l'acide caprique de M. *Chevreul*, qui n'a probablement pas opéré sur une assez grande échelle pour pouvoir les séparer. En conservant pour l'un d'eux le nom d'acide caprique, il faudra trouver un autre nom pour le second, qu'il propose de désigner par acide caprylique.

Les sels barytiques solubles qui restent dans la dissolution, après la séparation des deux sels précédents, sont le butyrate barytique et le caproate barytique.

Comme M. *Redtenbacher* a fait ces recherches pendant l'été 1842 et pendant l'hiver 1843, époque pendant laquelle il régnait en Bohême une pénurie de pâturages et de fourrages d'hiver, d'où il est résulté que les vaches étaient généralement maigres, il a obtenu, au lieu des deux derniers acides, un seul acide, dont le sel barytique différait considérablement de ceux-là. Il a appelé cet acide *acide vaccinique;* nous aurons l'occasion d'en reparler plus bas.

On sépare sans peine le butyrate et le caproate barytique, car le dernier se dépose complétement à l'état cristallin, tandis que le butyrate reste en dissolution. Le butyrate barytique est composé de $\dot{Ba} + C^{8} H^{14} O^{3}$; composition conforme à celle trouvée par MM. *Pelouze* et *Gélis*. Le caproate barytique, au contraire, est formé de $\dot{Ba} + C^{12} H^{22} O^{3}$.

L'analyse de ces sels présente toujours une difficulté, qui consiste en ce que l'acide carbonique reste avec la baryte, à la combustion. Mais l'on a pu prévenir complétement cet inconvénient, en ajoutant du phosphate cuivrique, dont l'acide phosphorique se combine avec la baryte et chasse l'acide carbonique.

Parmi les nombreuses analyses qu'il a eu la bonté de me communiquer, je reproduirai les suivantes :

Le *butyrate argentique* est soluble dans l'eau, cristallise en dendrites et se compose de, C = 75,12 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	24,72	8	24,630
Hydrogène. . . .	3,57	14	3,580
Oxygène.	12,26	3	12,296
Oxyde argentique. .	59,35	1	59,494

Caproate barytique.

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.	39,26	12	39,268
Hydrogène.	5,95	22	5,980
Oxygène.	13,32	3	13,070
Baryte.	31,47	1	41,682

Caprylate argentique.

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone	37,88	16	38,269
Hydrogène.	5,90	30	5,960
Oxygène	10,14	3	9,552
Oxyde argentique . .	46,08	1	46,219

Caprate barytique.

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone.. . . .	49,85	20	50,140
Hydrogène. . . .	7,91	38	7,913
Oxygène. . . .	10,53	3	10,012
Baryte	31,71	1	31,935

Ce sont ces deux derniers acides qui constituent ensemble l'acide caprique de M. *Chevreul*, auquel ce dernier attribuait la formule $C^{18} H^{30} O^3$.

L'acide vaccinique forme avec la baryte un sel qui cristallise en géodes composées de prismes, qui contiennent de l'eau de cristallisation, tandis que le butyrate et le caproate barytique cristallisent dans d'autres formes et sont anhydres. Le vaccinate barytique cristallisé répand à l'air une forte odeur d'acide butyrique, et quand on l'évapore lentement à l'air, il donne lieu à du butyrate et à du caproate barytique. M. *Redtenbacher* n'est pas satisfait des analyses qu'il en a faites, parce qu'elles ont toutes été exécutées avant qu'il eût eu l'idée d'ajouter du phosphate cuivrique. Toutefois il a été conduit à la formule $2\,\dot{B}a + C^{20} H^{36} O^5$, poids atomique = 4156; ce qui suppose 46,06 p. 100 de baryte. Les expériences ont donné en moyenne 4132 pour le poids atomique et 46,32 p. 100 de baryte. Le lait qui produisait le vaccinate ne contenait pas trace d'acide butyrique; mais quand on purifiait le vaccinate barytique par des cristallisations réitérées, les dissolutions répandaient l'odeur de l'acide butyrique, et l'on obtenait du butyrate et du caproate barytique. Le vaccinate barytique est effectivement composé de telle manière que si 1 at. de vaccinate barytique absorbe 1 at. d'oxygène de l'air, il donne lieu à 1 at. de butyrate et à 1 at. de caproate barytique.

M. *Redtenbacher* se propose de chercher à obtenir de nouveau de l'acide vaccinique, qu'il n'a pas pu retrouver dans le lait de 1843.

CASÉINE. — M. *Rochleder* (1) a examiné la caséine, et conclut de ses expériences que la caséine est un corps insoluble dans l'eau, que ce que nous avons considéré jusqu'à ce jour comme de la caséine soluble est une combinaison de caséine avec un alcali ou avec une terre alcaline qui est soluble dans l'eau, et qui, avec quelques bases, est même soluble dans de l'alcool faible.

Il a précipité la caséine du lait par l'acide sulfurique, enlevé l'acide par des lavages, redissous le précipité dans du carbonate sodique, et, après avoir laissé se déposer la majeure partie de la graisse de beurre, il a décanté la solution claire avec un siphon, précipité par un acide l'acide sulfurique ou acétique, extrait la graisse restante avec de l'alcool et de l'éther, et il a obtenu de la caséine complétement insoluble dans l'eau, rougissant le papier de tournesol, soluble dans le carbonate potassique, et qui présentait, du reste, toutes les propriétés de la caséine. La composition était parfaitement la même, sous le rapport du carbone et de l'hydrogène, que ce soit l'acide sulfurique ou l'acide acétique qu'on ait employé pour la précipiter. La caséine, précipitée par l'acide sulfurique, redissoute, après les lavages convenables, dans du carbonate sodique bouillant et précipitée par de l'acide chlorhydrique, donnait une liqueur qui, filtrée, ne produisait pas trace de précipité, quand on la mélangeait avec du chlorure barytique. Il conclut de ces réactions que la précipitation de la caséine par un acide consiste en ce que l'acide lui enlève la base avec laquelle elle formait une combinaison soluble.

Ces expériences sont convaincantes en apparence; mais, comme nous savons que les combinaisons de protéine passent excessivement facilement de l'une à l'autre sous l'influence des alcalis et des acides, ou se convertissent même en protéine, ces expériences laissent cependant encore quelques doutes qui doivent être levés. Cette matière, que M. *Rochleder* a obtenue en dernier lieu, qui ne se dissout pas dans l'eau, et qui rougit le papier de tournesol, semble être le même corps que M. *Hruschauer* a préparé de la même manière, au moyen de l'albumine, p. 371. L'on peut demander si cette matière est exactement la même que celle qui était dissoute dans le lait, ou bien si elle est simplement sous la forme à laquelle se réduisent toutes les combinaisons de protéine lorsqu'elles ont été traitées alternativement par les acides et par les alcalis. On sait que le lait, quand les vaches sont nourries à l'étable, rougit le tournesol, et que, malgré cela, on peut le porter à l'ébullition sans qu'il se caille. La caséine est-elle assez acide pour former des sels qui rougissent le papier de tournesol? En quoi consiste la coagulation de la caséine par la présure? Est-elle une conséquence de la formation d'acide lactique sous l'influence de la présure,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 253.

et qui s'opère pendant le court espace de temps qui est nécessaire pour la coagulation du lait? La caséine, obtenue de cette manière, rougit-elle aussi le papier de tournesol? Toutes ces questions doivent être résolues avant de pouvoir admettre définitivement le résultat signalé plus haut.

ÉLÉMENTS SOLIDES DU LAIT. — M. *Haidlen* (1) a fait plusieurs analyses de lait, qui tendent à prouver que le lait frais et neutre ne contient pas d'acide lactique, tandis que ce dernier y devient facilement appréciable dès que le lait rougit le tournesol. Je passe sous silence ses analyses de beurre, de fromage, de sucre de lait et autres, parce qu'elles oscillent autour des mêmes nombres qui ont été obtenus par des analyses qui ont été publiées précédemment, et je me bornerai à reproduire les résultats des analyses des cendres du lait de deux vaches différentes; elles sont calculées pour 100 p. de lait :

Soude.	0,042	0,045
Chlorure sodique. . . .	0,024	0,034
Chlorure potassique. . .	0,144	0,183
Phosphate calcique. . .	0,231	0,344
Phosphate magnésique. .	0,042	0,064
Phosphate ferrique. . .	0,007	0,007
	0,490	0,677

BALEINE. — M. *van Kerckhoff* (2) a analysé la baleine sous la direction de M. *Mulder*. Outre la même graisse et les mêmes sels que renferment les cheveux, elle contient une faible quantité d'une matière soluble dans l'eau. Une ébullition de 24 heures en avait extrait 1,88 p. 100. Elle ne contient pas de phosphore; mais, en revanche, 3,66 p. 100 de soufre environ. Elle est soluble dans l'acide acétique, et donne une dissolution d'où le carbonate ammonique précipite de la bi-oxyprotéine, c'est-à-dire le même corps que produisent les cheveux sous l'influence de la potasse (Rapp. 1843, p. 359). La baleine a conduit, par l'analyse, à la formule $C^{106} H^{164} N^{28} O^{34} S^3$, d'où il résulte qu'elle est formée de protéine, de tissu gélatinifère et de soufre dans les proportions suivantes :

$$\begin{array}{lll} \text{3 at. de protéine} & = & 80\,C + 124\,H + 20\,N + 24\,O \\ \text{2 at. de gélatine} & = & 26\,C + 40\,H + 8\,N + 10\,O \\ \text{3 at. de soufre} & = & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 3\,S \\ \hline & & 106\,C + 164\,H + 28\,N + 34\,O + 3\,S \end{array}$$

La baleine ne produit pas de protéine quand on la dissout dans la potasse; mais si l'on fait passer un courant de chlore dans la dissolution, on obtient la même combinaison que produisent les cheveux $= C^{40} H^{62} N^8 O^{17} + \dddot{Cl}$. Si on racle la baleine de manière à la réduire en copeaux

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 263.
(2) Correspondance privée.

minces et qu'on la traite par le chlore, elle donne lieu à du chlorite de bi-oxyprotéine $= 2\ C^{40}\ H^{62}\ N^{10}\ O^{14} + 3\ \ddot{G}l$.

La *vitelline* (Rapp. 1843, p. 340) est un sulfure de bi-oxyprotéine.

ESTOMAC D'UN COQ DE BRUYÈRE. — M. *Reinsch* (1) a examiné, du point de vue chimique, l'estomac d'un coq de bruyère, pour le détail duquel je renvoie au Mémoire original.

ACIDE PHOCÉNIQUE. — M. *Dumas* (2) a trouvé que l'acide phocénique est identique avec l'acide valérianique. M. *Chevreul* avait, en effet, obtenu, pour l'acide phocénique hydraté, la formule $C^{10}\ H^{20}\ O^4$, qui représente la composition de l'acide valérianique hydraté. Les détails de l'analyse n'ont pas encore été publiés. M. *Dumas* n'ajoute pas non plus si l'acide phocénique qu'il a préparé avait l'odeur de l'acide valérianique, on sait que tous deux possèdent une odeur très forte, et si l'acide valérianique présentait la même disposition que l'acide phocénique, de se décomposer sous l'influence de l'air, et de prendre une odeur de cuir suivé, qui est un caractère distinctif de ce dernier. Son but, en faisant cette communication, n'était pas d'enrichir la science d'une découverte bien démontrée, mais seulement de montrer que M. *Pelouze* n'est pas le premier qui ait produit un acide gras volatil par la fermentation. M. *Dumas* avait préparé précédemment de l'acide valérianique avec de l'huile de pommes de terre, et comme l'acide valérianique n'est pas envisagé comme un acide gras, cette assertion n'aurait pas été exacte, si l'acide valérianique n'eût pas été identique avec l'acide phocénique.

EXCRÉMENTS DU SERPENT A SONNETTES. — M. *J. Simon* (3) a fait une analyse des excréments du serpent à sonnettes : ils ressemblent, quant à l'aspect extérieur, aux excréments des autres serpents, ne rougissent pas à l'état récent le papier de tournesol, et forment une bouillie jaune d'une odeur désagréable. Pendant la dessiccation, l'odeur disparait, la masse devient verte, et se laisse aisément réduire en poudre. A l'aide du microscope, elle parait composée de petites boules. Elle contient :

Acide urique libre, peu de graisse, et matières extractives.	56,4
Urate ammonique.	34,1
Urate sodique, et un peu de sel marin.	9,8
Urate calcique	1,4
Phosphate calcique.	1,3

La couleur jaune qui passe au vert par la dessiccation est due évidemment à de la cholépyrrhine. Ces excréments se distinguent de ceux du boa et du python par l'absence d'urée et la forte proportion d'acide urique libre.

(1) Jahrb. für Pharm., VII, 70.

(2) Comptes-rendus, XVI, 1337.

(3) Simon's Beiträge, I, 362.

CHITINE. — M. *Lassaigne* (1) a examiné la matière qui recouvre les insectes, et qu'on désigne sous le nom de chitine. Ses expériences ont prouvé que l'élytre des escarbots et l'enveloppe extérieure de toute la classe des coléoptères est la même substance, dont la propriété caractéristique est d'être inattaquable par la potasse et de ne s'y pas dissoudre ; de façon que, lorsqu'on traite un coléoptère par la potasse bouillante, tout se dissout, sauf la chitine, qui, ensuite, constitue le squelette de l'animal. Si elle est colorée, on peut la décolorer en la plongeant pendant quelques heures dans de l'hypochlorite potassique. Après cette opération, elle est incolore et transparente, et toute la structure intérieure de l'insecte devient visible, en tant qu'elle est formée de chitine. Cette propriété de la chitine d'être inattaquable par la potasse caustique la distingue bien nettement de l'épiderme, de la corne, des ongles, etc., etc., des classes supérieures des animaux. M. *Lassaigne* y a trouvé du nitrogène ; il propose de remplacer le nom de *chitine* de χιτων, tunique, qui a été proposé par M. *Odier*, par *entomaderme*, qui est plus long et moins euphonique.

M. *Payen* (2) a publié des expériences qui font suite à celles que nous venons de rapporter, au moyen desquelles il prouve que la chitine se dissout facilement dans les acides. Les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique la dissolvent rapidement ; si l'on ajoute de l'eau à la dissolution, et qu'on neutralise l'acide par de la potasse, l'acide tannique dissous se précipite.

Quand on fait bouillir la chitine dans une dissolution d'hypochlorite sodique, elle perd sa consistance en peu d'instants, et en est détruite. Il a trouvé dans le test d'écrevisse 7,6 p. 100 de nitrogène, et dans le squelette du ver à soie 9,39 p. 100.

On voit de là que la chitine est une matière animale d'une nature toute particulière, et qui réclame de nouvelles recherches.

M. *Payen* a comparé les propriétés de la lignine ou cellulose avec celles de la chitine, et a montré que, du point de vue chimique, elles sont complétement différentes.

DÉCOUVRIR DANS UN TISSU UN MÉLANGE DE SOIE ET DE LAINE. — M. *Lassaigne* (3) a utilisé la propriété d'une dissolution d'oxyde plombique dans la potasse ou la soude caustiques, de noircir des matières animales qui contiennent du soufre, telles que l'albumine, la fibrine, l'épiderme, les cheveux, la corne, les plumes, en vertu de la formation de sulfure plombique, pour découvrir la présence de la laine dans un tissu dans lequel on soupçonne un mélange de soie et de laine. On traite le tissu en question par une dissolution plombique qui noircit la laine, et qui

(1) Journ. de Chim. méd., IX, 379.
(2) L'Institut, n° 502, p. 261.
(3) Journ. de Chim. méd., IX, 502.

n'altère pas la soie. Si le tissu est coloré, il faut préalablement en enlever la couleur convenablement.

FORMATION DE LA CIRE DANS L'ABEILLE. — M. *Dumas*, de concert avec M. *Milne-Edwards* (1), a fait des expériences pour s'assurer si les animaux peuvent produire de la graisse ou non. Dans ce but, ils ont nourri des abeilles avec du sucre et du miel, et ont trouvé que, dans cette circonstance, elles donnent aussi lieu à de la cire. A la suite de ces expériences, M. *Dumas* s'est déclaré convaincu de la possibilité, chez les animaux, de produire de la graisse au moyen d'une nourriture dépourvue de graisse.

ŒUFS DE FOURMIS. — M. *John* (2) a publié un travail très intéressant sur les œufs de fourmis. En les pilant et les exprimant, il a obtenu un lait dont la couleur ressemblait à un mélange de lait et de chocolat, qui avait une saveur analogue à celle du lait, et qui rougissait faiblement le tournesol. Sous l'influence de la chaleur, ce lait se gélatinisait d'une manière analogue au lait aigre ; il répandait une odeur animale forte et désagréable, et en le chauffant plus fortement, après l'avoir bien remué, il produisait un nouveau coagulum plus ferme d'albumine. Le tout jeté sur un filtre donnait une liqueur trouble, qui, par une addition d'un volume égal d'alcool, se clarifiait en précipitant de l'albumine mélangée avec de la graisse. Ce mélange produisait de nouveau une émulsion avec de l'eau, se coagulait par l'ébullition; mais le petit-lait passait encore trouble à travers le papier. Au moyen de l'éther, on pouvait séparer ce coagulum en graisse et en albumine.

Le coagulum, recueilli sur le premier filtre, ressemblait à du fromage tendre, et n'a pas tardé à répandre une odeur de putréfaction.

Dans le petit-lait, on a cherché à découvrir de l'acide formique et de l'acide malique ; mais les expériences ont prouvé que l'acide était de l'acide lactique et de l'acide phosphorique, sans trace appréciable d'acide formique.

La composition centésimale des œufs de fourmis desséchés est :

Graisse jaune, d'une odeur particulière, et se saponifiant difficilement.	12,50
Albumine (combinaison de protéine).	11,00
Extrait alcoolique et lactates, etc., etc.	16,25
Extrait aqueux et sels.	6,20
Chitine et sels insolubles (4,84 p. 100).	54,05

La cendre contenait du carbonate sodique, un peu de sel marin et de chlorure potassique, du carbonate et du phosphate calcique, de l'oxyde ferrique et de l'acide silicique.

(1) Revue scientif. et industr., XIV, 412.
(2) Archiv. der Pharm., XXXIII, 40.

VERS LUISANTS. — M. *Matteucci* (1) a examiné la matière luisante des vers luisants ; elle constitue un organe particulier, situé sous les deux derniers anneaux abdominaux. Il est jaune ; à l'aide du microscope, on distingue une texture organique bien déterminée, munie de vaisseaux déliés, qui contiennent de petits corps ronds jaunes, parmi lesquels on en aperçoit aussi quelques uns qui sont rouges. On peut les enlever sans qu'ils perdent la propriété de luire dans l'obscurité, où ils continuent de luire même assez longtemps : l'organe peut, du reste, cesser de luire dans l'insecte pendant que ce dernier vit.

La production de lumière n'est pas accompagnée d'un dégagement de chaleur appréciable ; il luit plus fortement dans l'oxygène que dans l'air, et dégage de l'acide carbonique ; mais il peut aussi luire pendant 30 à 40 minutes dans de l'acide carbonique et de l'hydrogène purs, en dégageant également de l'acide carbonique. Dès que l'organe a perdu la faculté de luire, il ne dégage plus d'acide carbonique et n'absorbe plus d'oxygène (?). La chaleur augmente l'intensité lumineuse entre certaines limites de chaleur, au-delà desquelles toute lumière disparaît.

Quant à la nature chimique de la matière luisante, il a trouvé qu'elle avait une odeur particulière analogue à la sueur des pieds, qu'elle se coagulait dans les acides étendus, et qu'elle était insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique la décomposent ; ce dernier ne lui communique pas de couleur bleue. Soumise à la distillation sèche, elle donne des produits ammoniacaux. Elle ne contient pas trace de phosphore ni de phosphate.

ÉPONGE. — M. *Crookewit* (1) a analysé l'éponge, spongia officinalis. Le résultat de ses analyses montre que l'éponge est composée de la même matière organique propre que la soie, la fibroïne de M. *Mulder*, et qu'elle ne contient pas comme la soie, outre la fibroïne, de l'albumine et de la gélatine, mais du phosphore, du soufre et de l'iode qui sont combinés avec la fibroïne.

Pour les détails de l'analyse, je renvoie au mémoire et me bornerai à reproduire les résultats numériques, C = 76,438 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone . .	47,160	780	47,04
Hydrogène .	6,310	1240	6,10
Nitrogène . .	16,150	240	16,76
Oxygène. . .	26,902	340	26,82
Iode. . . .	1,080	2	1,24
Soufre.. . .	0,498	3	0,48
Phosphore . .	1,900	10	1,56

La fibroïne de M. *Mulder* se compose, d'après son analyse, de $C^{39} H^{62} N^{12} O^{17}$; par conséquent l'éponge contient 20 atomes de fibroïne combinés

(1) Scheikundig. Onderzoekingen, II, 1.

avec 1 équivalent d'iode, 3 at. de soufre et 5 équivalents de phosphore; mais il est impossible pour le moment de dire comment ces corps sont combinés. La différence qui existe à l'égard de l'hydrogène est assez considérable; elle est un peu atténuée en calculant l'analyse dans la supposition que le poids atomique du carbone soit 75,12; cependant l'accord ne devient pas parfait. Mais quand on compare la formule de la fibroïne de M. *Mulder* avec ses analyses, on reconnaît sans peine que la formule y suppose trop peu d'hydrogène et qu'il est probable que la fibroïne en renferme 64 at. au lieu de 62. Toutefois cette différence n'a aucune influence sur le résultat rationnel de la composition de l'éponge, parce que l'erreur de l'hydrogène est, dans les deux cas, dans le même sens.

L'éponge est soluble dans une dissolution de potasse diluée, et produit une liqueur rouge-brun; mais elle en est décomposée en plusieurs matières différentes, car, en saturant l'alcali par l'acide acétique, on obtient un précipité; la liqueur filtrée produit un second précipité avec l'acétate cuivrique; on obtient un troisième précipité avec l'acétate plombique neutre, après avoir filtré, séparé l'oxyde cuivrique par l'hydrogène sulfuré, et saturé la liqueur acide par la potasse; et enfin un quatrième en traitant la liqueur filtrée par l'ammoniaque. Ces précipités n'ont pas été examinés. L'éponge ne se dissout pas dans l'ammoniaque.

L'acide sulfurique froid dissout l'éponge et produit un liquide brun qui devient noir-brun par la chaleur. La dissolution ne donne pas de précipité avec l'eau ni avec la potasse, mais bien avec une infusion de noix de galle. L'éponge se dissout aussi dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique; mais l'acide acétique ne la dissout pas.

Quand on sature la dissolution de l'éponge dans la potasse par de l'acide chlorhydrique, sans cependant la précipiter, et qu'on l'expose à un courant de chlore très prolongé, la liqueur se décolore et donne lieu à un précipité blanc caillebotté, qui se décompose par la dessiccation à 100°; mais, si on l'expose préalablement à une température de 30° à 40°, il se contracte, devient jaune, rend un peu d'eau, et peut ensuite être séché à 100° sans altération. On en a fait plusieurs analyses; mais toutes ont donné des quantités de chlore variables, de sorte qu'il n'a pas été possible de se faire une idée de la nature de ce corps. Ces quantités variables de chlore entraînaient des variations dans le nitrogène et dans l'hydrogène.

M. *Posselt* (1) a aussi analysé l'éponge, et y a trouvé à peu près les mêmes proportions d'éléments que M. *Crookewit;* mais il a obtenu un peu plus de carbone, dont l'excès peut bien être dû à la circonstance mentionnée plus haut, que la dissolution de potasse qui servait à l'analyse absorbait de l'oxygène outre l'acide carbonique. Il a obtenu :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 192.

Carbone.	48,75
Hydrogène.	6,35
Nitrogène.	16,40
Oxygène.	28,50

ce qui correspond à la formule $C^{48} H^{75} N^{13} O^{22}$.

Quand on dissout l'éponge dans une dissolution de baryte caustique, qu'on précipite l'excès de baryte par de l'acide carbonique, qu'on filtre et qu'on traite la liqueur par de l'acétate plombique, on obtient un précipité peu abondant, qui renferme de l'oxyde plombique combiné avec une matière organique insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau. Si l'on filtre la dissolution, qu'on précipite l'oxyde plombique et la baryte par l'acide sulfurique, sans en ajouter un excès, qu'on filtre de nouveau et qu'on évapore à siccité, on obtient un résidu dont une partie est soluble dans l'alcool et dont l'autre partie y est insoluble.

La partie insoluble dans l'alcool présente l'aspect d'un extrait, et ne durcit pas. Si on la fait digérer avec de l'oxyde plombique, ce dernier se dissout, et l'on obtient par l'évaporation une combinaison qu'on peut sécher et qu'on a soumise à l'analyse élémentaire.

La partie soluble dans l'alcool donne un précipité avec l'acide tannique, et produit une combinaison soluble avec l'oxyde plombique.

La matière organique combinée avec l'acide plombique dans ces combinaisons plombiques a fourni à l'analyse :

	M. soluble dans l'alcool.	M. insol. dans l'alcool.
Carbone.	46,48	46,66
Hydrogène.	6,40	6,34
Nitrogène.	10,81	5,81
Oxygène.	32,31	41,19
	$C^{48} H^{73} N^{12} O^{25}$	$C^{48} H^{77} N^{3} O^{32}$

Produits morbides. — Gravier urinaire. — M. *Semmola* (1) a recueilli et examiné un gravier qui accompagnait l'urine d'un de ses patients; ce gravier, dont il souffrait depuis longtemps, lui avait causé des douleurs névralgiques. Il l'a trouvé incombustible. L'acide chlorhydrique en dissolvait de l'acide ferrique et de la chaux dont le poids montait à la moitié de celui du gravier; l'autre moitié était de l'acide silicique. N'y a-t-il pas eu quelque méprise à l'égard de la matière qui a été examinée?

Calculs urinaires. — Le même chimiste (2) a publié un résultat général de cent analyses de calculs urinaires. Il les a trouvés composés de :

Phosphates terreux	45
Oxalaté calcique.	20

(1) Rendiconto della R. Acad. delle Sc. di Napoli, nº 4, p. 270.
(2) Opere minore di G. Semmola, p. 169.

Carbonate calcique	3
Acide urique libre	16
Acide urique mélangé	60

M. *Simon* (1) a aussi analysé un grand nombre de calculs urinaires, tant d'animaux que d'hommes; et M. *Rabenhorst* (2) a analysé un calcul urinaire d'un homme, dans lequel il a trouvé 67,43 de sous-phosphate calcique, 21,62 de carbonate calcique, 7,21 d'urate ammonique, 2,30 de cystine et 1,02 d'oxyde ferrique.

DESTRUCTION DES CALCULS DANS LA VESSIE. — M. *Hoskins* (3) a essayé et réussi à détruire des calculs urinaires dans la vessie. Dans ce but, il injecte dans la vessie une dissolution d'un sel plombique à acide végétal, qui contient 1 grain de sel pour chaque once d'eau, à laquelle il ajoute en outre un petit excès de l'acide végétal, ou, à défaut de celui-ci, d'acide nitrique, et qu'il fait garder 10 à 15 minutes dans la vessie, ce qui peut se faire sans inconvénient. La dissolution et le calcul font échange d'acide et de base, et la partie décomposée du calcul est ensuite rejetée sous forme d'urine trouble. On comprend que cette méthode soit applicable pour des calculs de sous-phosphate calcique; mais elle paraît douteuse pour des calculs d'acide urique, qui sont de beaucoup les plus fréquents. Il désigne le sel qu'il considère comme le plus avantageux pour cette opération par nitro-saccharate of lead; mais l'on ne peut pas savoir s'il sous-entend par là le nitro-saccharate tiré du sucre de gélatine, qui est une combinaison chimique.

MUCILAGE PURULENT. — M. *Caventou* (4) a analysé un mucilage expectoré par un phthisique, et l'a trouvé composé de :

Matière animale	13,7
Soude	0,8
Sel marin	11,0
Eau	85,0

Cette matière animale contient de l'albumine, qu'on peut extraire par l'eau; mais la majeure partie est une matière particulière qui se distingue par la propriété de se dissoudre à chaud dans l'acide chlorhydrique, et de devenir bleue, ou tout de suite, ou bien au bout d'un jour ou deux.

Elle est au contraire insoluble dans la potasse caustique; mais elle y gonfle, forme une masse gélatineuse qui, après l'en avoir séparée par un acide, possède encore la propriété de se dissoudre dans l'acide chlorhy-

(1) Simon's Beiträge, I, 385.
(2) Archiv. der Pharm., XXXIII, 145.
(3) Phil. Mag., XXIII, 48.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., VIII, 321.

drique, et de donner une dissolution bleue, comme la fibrine et l'albumine.

On a soumis au même traitement du mucilage expectoré par une toux ordinaire ; il gonflait aussi dans la potasse caustique, mais il ne tardait pas à s'y dissoudre et à devenir liquide. L'acide chlorhydrique le dissolvait, mais la dissolution ne devenait pas bleue ; quelquefois elle présentait une nuance rougeâtre, qui finissait par devenir brune. Cette réaction a lieu, que le mucilage ait été traité préalablement par la potasse caustique ou non.

Le mucilage d'un catarrhe de vessie se dissout dans la potasse, et forme avec elle une liqueur très fluide. L'acide chlorhydrique le coagule et le durcit, mais le dissout à la longue. La dissolution est rougeâtre et devient rapidement brune, mais pas bleue.

Le pus devient aussi bleu à la longue, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et se gélatinise dans la potasse.

M. *Nasse* (1) a aussi analysé du mucilage purulent, et l'a trouvé composé, sur 1000 parties, de :

		Séché.
Matière mucilagineuse, avec un peu d'albumine.	23,754	53,405
Extrait aqueux.	8,006	18,000
Extrait alcoolique.	1,810	4,070
Graisse.	2,887	2,490
Sel marin.	5,825	13,095
Sulfate sodique.	0,400	0,880
Carbonate sodique.	0,198	0,465
Phosphate sodique.	0,080	0,180
Phosphate potassique, avec trace de fer.	0,974	2,190
Carbonate potassique.	0,291	0,655
Acide silicique et sulfate potassique.	0,255	0,570
Eau.	995,520	—
	1000,000	100,000

PYINE. — La pyine, d'après M. *Mulder* (2), est de la trioxyprotéine. La matière, qui a été examinée par M. *Caventou*, n'est pas de la trioxyprotéine, puisqu'elle est soluble ; mais ne se rapproche-t-elle pas peut-être de la bioxyprotéine ?

GÉLATINE. — M. *Mulder* (3) a trouvé, il y a longtemps déjà, que la gélatine perd, par une ébullition prolongée, la propriété de se figer, en vertu d'une certaine quantité d'eau avec laquelle elle se combine chimiquement. 4 at. de gélatine se combinent avec 1 at. d'eau. Quand on traite la gélatine par le chlore, l'eau est remplacée par de l'acide chloreux. Mais si

(1) Simon's Beiträge, I, 338.
(1) Correspondance privée.

l'on soumet la gélatine à une ébullition très prolongée avec l'eau, 55 à 100 heures, par exemple, et qu'on la traite ensuite par le chlore, on obtient une autre combinaison avec l'acide chloreux, qui est composé de, C = 76,436 :

	trouvé.	at.	calculé.
Carbone. . . .	43,79	65	43,78
Hydrogène	5,61	100	5,51
Nitrogène. . . .	—	20	15,59
Oxygène. . . .	—	25	22,03
Acide chloreux. .	13,15	2	13,09

ce qui correspond à 5 $C^{13} H^{20} N^{4} O^{5} + 2 \dddot{Cl}$, ou 5 at de gélatine et 2 at. d'acide chloreux. Nous connaissons actuellement 4 combinaisons de gélatine et d'acide chloreux, qui sont, en désignant la gélatine par Gel. :

$$Gel + \dddot{Cl}$$
$$3\,Gel + 2\dddot{Cl}$$
$$4\,Gel + \dddot{Cl}$$
$$5\,Gel + 2\dddot{Cl}$$

FIN.









